



# **CAPTURA DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE OPERACIONES DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS**

Tesis Doctoral

**Cristian Moya Álamo**

Madrid, 2017





# **CAPTURA DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE OPERACIONES DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS**

**MEMORIA**

que para optar al Título de Doctor  
presenta

**Cristian Moya Álamo**

Directores: José Francisco Palomar Herrero  
Noelia Alonso Morales

Madrid, 2017



**D. José Francisco Palomar Herrero**, Profesor Titular de Universidad y **Dña. Noelia Alonso Morales**, Profesora Contratada Doctor, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Captura de CO<sub>2</sub> mediante operaciones de separación basadas en líquidos iónicos”, presentado por D. Cristian Moya Álamo, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección Departamental de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 23 de mayo de 2017.

José Francisco Palomar Herrero

Noelia Alonso Morales



*La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Ministerio de Economía y Competitividad (MICINN) a través de los proyectos **CTQ2011-26758** y **CTQ2014-52288-R**, a la Comunidad de Madrid (Referencia **P2013/MAE-2800**), así como a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) del MICINN (Referencia **BES-2012-055294**).*





# ÍNDICE

---



<b>RESUMEN.....</b>	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 PROBLEMÁTICA DE LAS EMISIONES DE CO <sub>2</sub> .....	3
1.2 ESTRATEGIAS PARA LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	7
1.3 TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	10
1.3.1 Sistemas de absorción química con aminas.....	11
1.3.2 Otros sistemas de absorción.....	14
1.3.3 Adsorción en sólidos.....	16
1.3.4 Membranas.....	18
1.3.5 Otras tecnologías emergentes.....	19
1.4 LÍQUIDOS IÓNICOS.....	20
1.4.1 Propiedades de los líquidos iónicos.....	21
1.4.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos .....	23
1.4.3 Aplicaciones industriales de líquidos iónicos .....	26
1.5 CAPTURA DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS .....	29
1.5.1 Absorción física de CO <sub>2</sub> .....	29
1.5.2 Absorción química de CO <sub>2</sub> .....	30
i) Líquidos iónicos funcionalizados con aminas.....	31
ii) Líquidos iónicos basados en acetatos .....	31
iii) Líquidos iónicos basados en aniones heterocíclicos apróticos (AHA). 33	
1.5.3 Mezclas de líquidos iónicos.....	35
1.6 LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS.....	37
1.6.1 Líquidos iónicos encapsulados (ENILs).....	39
1.7 HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES PARA LA SELECCIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS. 40	
1.7.1 Método COSMO-RS.....	40
1.7.2 Aplicación de COSMO-RS a los líquidos iónicos .....	42
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>45</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>49</b>
3.1 MATERIALES .....	51
3.1.1 Gases .....	51
3.1.2 Reactivos.....	51

3.1.3 Líquidos iónicos .....	51
3.2 ENSAYOS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE BALANZA DE SUSPENSIÓN MAGNÉTICA .....	53
3.2.1 Instalación experimental.....	53
3.2.2 Procedimiento experimental para el cálculo de solubilidades de CO <sub>2</sub> .....	55
i) Blanco.....	55
ii) Acondicionamiento de muestra.....	56
iii) Determinación de masa y volumen de muestra .....	56
iv) Medidas de absorción de CO <sub>2</sub> .....	57
3.2.3 Estimación de difusividades a partir de experimentos gravimétricos de absorción de CO <sub>2</sub> .....	58
3.3 DETERMINACIÓN DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER .....	61
3.3.1 Instalación experimental.....	61
3.3.2 Procedimiento experimental.....	62
3.3.3 Modelo cinético de absorción-reacción.....	63
3.4 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ENIL .....	69
3.4.1 Síntesis de submicrocápsulas de carbón.....	69
3.4.2 Preparación de materiales ENIL.....	72
3.4.3 Caracterización de materiales ENIL .....	72
i) Microscopia electrónica de transmisión y barrido .....	72
ii) Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K.....	72
iii) Análisis Elemental.....	74
iv) Estabilidad térmica .....	75
3.5 ESTUDIO DE LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE SISTEMAS ENIL EN COLUMNA DE LECHO FIJO .....	76
3.5.1 Instalación experimental I .....	76
3.5.2 Instalación experimental II .....	77
3.5.3 Metodología.....	78
3.6 MÉTODOS COMPUTACIONALES .....	80
3.6.1 Optimización de la estructura de la geometría molecular .....	80
3.6.2 Cálculos COSMO .....	80

3.6.3 Cálculos COSMO-RS.....	81
<b>4. ABSORCIÓN FÍSICA DE CO<sub>2</sub> EN LIS PUROS .....</b>	<b>83</b>
4.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE DATOS DE EQUILIBRIO.....	86
4.1.1 Influencia de la presión y la temperatura.....	87
4.1.2 Influencia del líquido iónico seleccionado.....	88
4.2 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE DIFUSIVIDAD DE CO <sub>2</sub> EN LIS.....	89
4.2.1 Validación del método experimental .....	89
i) Efecto de la velocidad del gas.....	89
ii) Efecto de las dimensiones del portamuestras.....	91
iii) Efecto de la masa de muestra empleada.....	91
4.2.2 Evaluación de los coeficientes de difusión de CO <sub>2</sub> . ....	96
i) Influencia de la presión y la temperatura .....	96
ii) Influencia del líquido iónico seleccionado .....	97
4.3 ESTIMACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE CO <sub>2</sub> EN LIS EMPLEANDO MODELOS SEMIEMPÍRICOS.....	99
<b>5. ABSORCIÓN FÍSICA DE CO<sub>2</sub> EN MEZCLAS DE LIS .....</b>	<b>103</b>
5.1 CALCULO DE LA SOLUBILIDAD DE CO <sub>2</sub> EN LIS MEDIANTE COSMO-RS EN LIS PUROS. ....	106
5.2 CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD DE CO <sub>2</sub> EN MEZCLAS DE LIS .....	107
5.2.1 Regla de mezcla basada en coeficientes de actividad .....	107
5.2.2 Cálculos COSMO-RS.....	111
5.3 EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD DE CO <sub>2</sub> EN MEZCLAS DE LIS	114
<b>6. ABSORCIÓN QUÍMICA DE CO<sub>2</sub> EN LIS BASADOS EN ACETATO .....</b>	<b>119</b>
6.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS ENCAPSULADOS. ....	122
6.1.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM) 122	
6.1.2 Isotermas de adsorción desorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	124
6.1.3 Análisis elemental.....	125
6.1.4 Estabilidad térmica.....	126
6.2 EXPERIMENTOS GRAVIMÉTRICOS DE SORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	127

6.3 DESORCIÓN DE CO <sub>2</sub> Y REGENERACIÓN DE LOS MATERIALES.....	133
6.4 EXPERIMENTOS DE SORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN COLUMNA DE LECHO FIJO .....	137
<b>7. ABSORCIÓN QUÍMICA DE CO<sub>2</sub> EN AHA-LIS.....</b>	<b>139</b>
7.1 ESTUDIO GRAVIMÉTRICO DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	142
7.2 ANÁLISIS DEL PROCESO DE CAPTURA QUÍMICA DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE FTIR-ATR. ....	148
7.3 CAPTURA DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE MATERIALES AHA-ENIL .....	155
7.3.1 Preparación y caracterización de los materiales AHA-ENIL .....	155
7.3.2 Estudios gravimétricos de sorción de CO <sub>2</sub> .....	157
7.3.3 Estudios en Lecho fijo.....	160
<b>8. CONCLUSIONES .....</b>	<b>163</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>171</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>213</b>
<b>INDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....</b>	<b>243</b>

# RESUMEN

---





## RESUMEN

En la actualidad resulta crítico el desarrollo de nuevas tecnologías para minimizar el problema de las emisiones antropogénicas de  $\text{CO}_2$ , principales responsables del cambio climático. En este sentido, los líquidos iónicos (LIs) están recibiendo gran atención como disolventes para la captura de  $\text{CO}_2$ , debido a sus particulares características, como una despreciable volatilidad o una alta capacidad disolvente. Actualmente hay disponibles un gran número de cationes y aniones que, mediante su combinación, permiten obtener LIs con propiedades específicas para una aplicación. La investigación realizada en este trabajo aborda aspectos clave en el actual desarrollo de sistemas de captura de  $\text{CO}_2$  por absorción física y/o química con LIs, incluyendo el análisis de los aspectos termodinámicos y cinéticos del fenómeno mediante ensayos experimentales basados en técnicas gravimétricas y espectroscópicas, así como la aplicación de herramientas de simulación molecular.

La memoria de la presente tesis doctoral está dividida en cuatro capítulos. El primer capítulo analiza la absorción física de  $\text{CO}_2$  en LIs puros desde el punto de vista de la cinética del proceso. Pese a su interés en el diseño de operaciones de absorción, los datos relacionados con los aspectos cinéticos de la absorción de  $\text{CO}_2$  son escasos y dispersos, haciendo necesario el establecimiento de metodologías para la obtención de medidas fiables. Se presenta el desarrollo de un método gravimétrico para obtener de manera reproducible parámetros cinéticos fundamentales de este proceso, como son los coeficientes de difusión. Se ha realizado la puesta a punto de una balanza de suspensión magnética (MSB) mediante la cual se han

obtenido curvas cinéticas de absorción para tres LIs de referencia. Se ha analizado cómo influyen las distintas variables experimentales, tales como la cantidad de muestra empleada (50–650 mg), la velocidad del gas (50-200 mL/min), el tamaño del portamuestras (10-15 mm), las temperaturas (25, 35 y 50°C) y las presiones utilizadas (1-20 bar) a la estimación de los coeficientes de difusión. Una vez optimizadas las variables, se procede al cálculo y análisis de los coeficientes de difusión de tres LIs ([emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>]), seleccionados por su alta capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la estrecha dependencia de la difusión del CO<sub>2</sub> en LIs con la viscosidad del medio. Se demuestra que LIs con elevadas capacidades de absorción pueden presentar desfavorables propiedades de transporte, lo que indica la importancia de considerar los aspectos cinéticos en la selección del LI.

El segundo capítulo de la tesis hace un análisis de la absorción física de CO<sub>2</sub> en mezclas binarias de LIs. El empleo de mezclas de LIs como disolvente para la captura de CO<sub>2</sub> ha despertado recientemente interés, pues se han observado efectos de mezcla sinérgicos en la capacidad de absorción. Por ello, es necesario profundizar en el conocimiento del comportamiento de estas mezclas para el diseño de nuevos sistemas de absorción de CO<sub>2</sub> con propiedades mejoradas. Se ha evaluado la captura de CO<sub>2</sub> por parte dos LIs de referencia ([emim][NTf<sub>2</sub>] y [emim][EtSO<sub>4</sub>]) y sus mezclas con 200 LIs mediante simulación molecular empleando el método COSMO-RS para la predicción de propiedades termodinámicas. Se ha encontrado que los coeficientes de actividad de los LIs en la mezcla binaria son parámetros termodinámicos que permiten describir el comportamiento no lineal de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en mezclas de LIs. En base a este estudio, se han seleccionado 9 parejas de LIs para su análisis experimental. Se ha

estudiado la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en los componentes puros (10 LIs) y las mezclas equimolares a  $25^\circ\text{C}$  y un intervalo de presiones parciales de  $\text{CO}_2$  de 0,5 a 20 bar. Se han encontrado nuevos sistemas consistentes en mezclas de LIs que presentan una disminución en la constante de Henry (es decir, aumento de la solubilidad) de hasta el 50% respecto al comportamiento lineal.

El tercer capítulo evalúa las ventajas de aplicar los líquidos iónicos encapsulados (ENILs) a la captura de  $\text{CO}_2$  mediante absorción química con LIs basados en aniones acetato, seleccionándose el LI [bmim][acetato] como referente de esta familia. Existe un gran beneficio en el empleo de este tipo de LIs, pues permiten incrementar significativamente la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  a presiones parciales bajas. Sin embargo, los LIs basados en acetato tienen una elevada viscosidad, lo cual puede ocasionar problemas difusionales que dificultan la operación absorción. Como una de las posibles soluciones al problema, se plantea la discretización de los LIs mediante su encapsulación en submicrocápsulas de carbón, lo que supone un drástico aumento de la superficie de contacto gas-líquido. Los materiales preparados, una vez caracterizados, han sido sometidos a estudios gravimétricos de sorción de  $\text{CO}_2$  en un intervalo de presión entre 1 y 20 bar y tres temperaturas (30, 40 y  $50^\circ\text{C}$ ). Se ha demostrado que el material ENIL mantiene intacta la capacidad de absorción del sistema, pero incrementa en dos órdenes de magnitud la velocidad del proceso. Los estudios de desorción y regeneración revelan como el material ENIL agotado se puede recuperar en condiciones suaves de presión y temperatura (1 bar y  $60^\circ\text{C}$ ). Finalmente, se ha evaluado el desempeño de los materiales ENIL en una operación convencional de captura de  $\text{CO}_2$  en columna de lecho fijo a una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 0,15 bar y tres temperaturas (30, 40 y  $50^\circ\text{C}$ ).

El último capítulo surge como parte de la estancia realizada en la universidad de Notre Dame en los laboratorios de la Prof. Brennecke, donde se desarrollan un nuevo tipo de LIs con aniones heterocíclicos apróticos (AHA), sistemas muy prometedores para la captura química de CO<sub>2</sub>. En primer lugar, se estudia la cinética de reacción química mediante seguimiento “in-situ” de las señales infrarrojas características de las diferentes especies. Se calcularon constantes cinéticas de reacción química y transferencia de materia (coeficientes de difusión) mediante un modelo de absorción-reacción a diferentes temperaturas (30, 40, 60 y 80°C) y presiones parciales de CO<sub>2</sub> (0,5, 1, 3 y 5 bar), revelando que el proceso está controlado por la cinética de transferencia de materia del sistema. Los AHA-LIs se emplearon en la preparación de materiales ENIL, y la captura de CO<sub>2</sub> fue evaluada mediante análisis gravimétricos y columna de lecho fijo, demostrándose que los nuevos materiales AHA-ENIL son capaces de mejorar las propiedades del LI para la separación de CO<sub>2</sub>, manteniendo las elevadas capacidades de absorción química/física del LI, pero incrementando drásticamente la velocidad de los procesos de captura y regeneración del disolvente agotado.

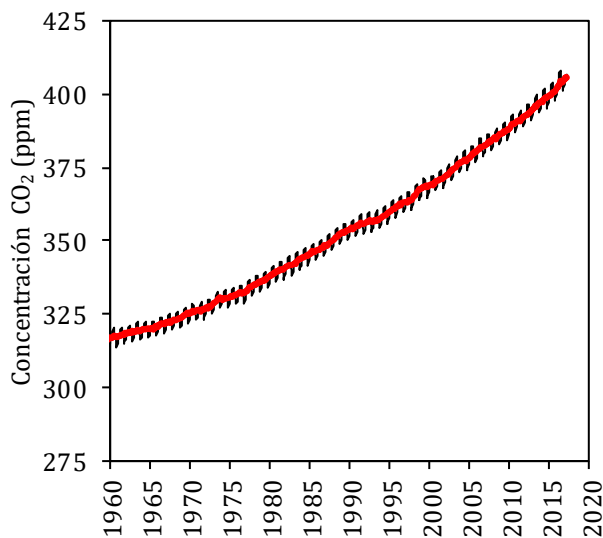
# **1. INTRODUCCIÓN**

---



## 1.1 Problemática de las emisiones de CO<sub>2</sub>

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de los llamados gases de “efecto invernadero” (GEI), su presencia en la atmósfera reduce la pérdida neta de radiación infrarroja hacia el espacio, al absorber y reflejar la radiación que emana de la superficie terrestre, lo que provoca el aumento de la temperatura. Según la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), el dióxido de carbono, de todos los GEI considerados, representa cerca del 80% respecto al resto de contaminantes. Según la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica del Gobierno estadounidense (NOAA, Earth System Research Laboratory) la concentración de CO<sub>2</sub> ha crecido en los últimos 50 años desde los 300 ppm hasta superar los 400 ppm en 2015 (NOAA, 2017) (Ver **Figura 1.1**).



**Figura 1.1: Evolución histórica de la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub>**  
(Fuente: NOAA)

Este aumento en la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> ha provocado que la temperatura media del planeta se esté elevando. Según el Panel Internacional para el Cambio Climático (IPCC), si bien este aumento es

ya inevitable, se han establecido varios escenarios, entre los cuales se establece un límite en la concentración atmosférica de 450 ppm para evitar que la temperatura media se eleve más de 2°C para el año 2100 (IPCC, 2014).

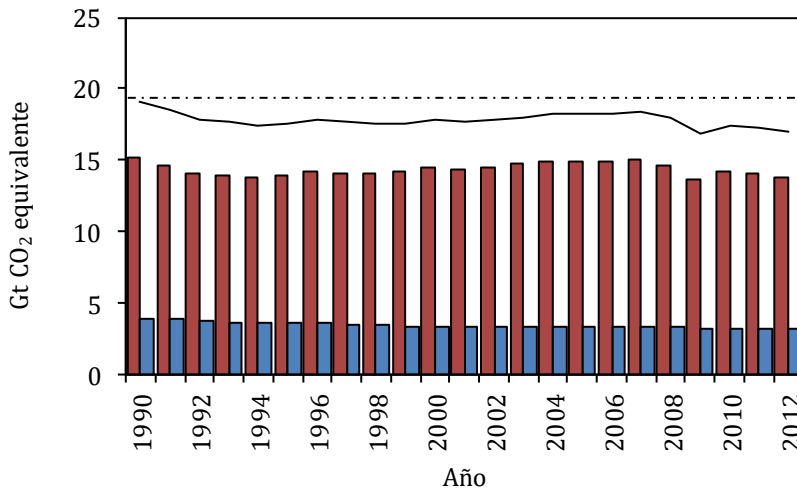
Esta situación ha despertado el interés en el cambio climático por parte de los gobiernos, los científicos, los ciudadanos y las empresas, incidiendo positivamente en el desarrollo de nuevos ámbitos de conocimiento y nuevos planteamientos tecnológicos. En los últimos años se han llevado a cabo numerosos acuerdos entre las naciones para controlar y mitigar los efectos del cambio climático. Caben destacar el Protocolo de Kioto (1997) y la Cumbre COP21 de París (2015). Ambos son considerados como grandes logros ante la necesidad de un acuerdo global en la lucha contra el cambio climático.

El Protocolo de Kioto fue un compromiso formal de los países firmantes para disminuir sus emisiones de GEI en un 5% de media en el periodo 2008-2012 con respecto a los niveles alcanzados en 1990 (como se puede observar en la **Figura 1.2**). El objetivo fue establecer un conjunto de medidas a nivel internacional como son el cambio a fuentes de energías limpias, la mejora de la eficiencia energética, la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> y políticas de ayuda para mitigar el cambio climático.

La cumbre COP21 (XXI Conferencia Internacional sobre Cambio Climático o 21ª Conferencia de las Partes) celebrada en París en 2015 logra, por primera vez en la historia, un acuerdo universal sobre los métodos a seguir en la lucha contra el cambio climático, que se convertirá en jurídicamente vinculante en el año 2020 si al menos 55 países que produzcan más del 55% de las emisiones globales de GEI se



adhieren a él a través de la firma seguida de su ratificación, aceptación y aprobación. Esta cifra se alcanzó el 6 de octubre de 2016 tras la firma e incorporación por parte de Estados Unidos.

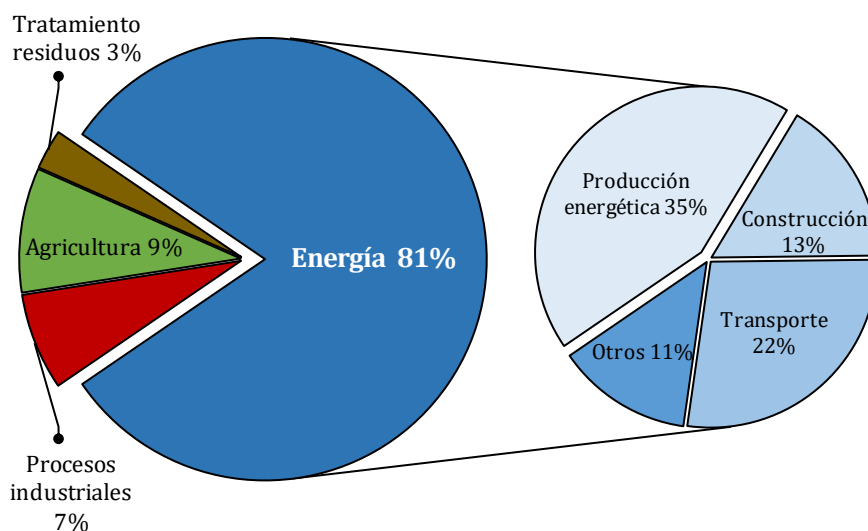


**Figura 1.2: Evolución de las emisiones anuales totales de gases de efecto invernadero (Línea), y las contribuciones de CO<sub>2</sub> (Rojo) y otros gases (Azul).**

El acuerdo se recogen una serie de medidas para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera:

- Mejorar la eficiencia energética.
- Empleo de fuentes alternativas de energía limpia
- Uso de vehículos híbridos o eléctricos, así como el desarrollo y la utilización de biocombustibles, que reduzcan el CO<sub>2</sub> emitido por el transporte.
- Captura de CO<sub>2</sub> en las fuentes de emisión y su almacenamiento en lugares seguros.

Aunque el CO<sub>2</sub> está presente de manera natural en la atmósfera, su concentración se ve enormemente influenciada por la actividad humana. En la **Figura 1.3** se presentan las emisiones de CO<sub>2</sub> de origen antropogénico según su sector de procedencia (UNFCCC, 2017). Como se puede observar, más de un tercio del CO<sub>2</sub> emitido proviene de las plantas generadoras de energía eléctrica. Dada esta casuística, es la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> en estos grandes focos emisores localizados donde es más sencilla su aplicación, en comparación con otros sectores como el transporte, donde los focos de emisión son pequeños y están muy deslocalizados.



**Figura 1.3: Contribución por sectores a las emisiones de gases de efecto invernadero (UNFCCC 2012)**

## 1.2 Estrategias para la captura de CO<sub>2</sub>

Los sistemas de captura, transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC) constituyen una de las áreas con mayor desarrollo de I+D con grandes recursos invertidos. El objetivo de estos sistemas es la obtención de una corriente de CO<sub>2</sub> de una pureza elevada para su posterior transporte y almacenamiento. Actualmente, la captura de CO<sub>2</sub> sólo se considera viable en grandes focos de emisión, cuyos caudales justifiquen un tamaño adecuado en las instalaciones. Siendo las centrales térmicas y de generación de electricidad los focos de emisión localizados más importantes. Los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> se pueden agrupar en tres grandes bloques: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. La **Figura 1.4** muestra un esquema simplificado donde se observan las principales diferencias entre las distintas estrategias de captura de CO<sub>2</sub>.

**Post-combustión.** En esta estrategia, la captura del CO<sub>2</sub> se produce a la salida del proceso de combustión. En primer lugar, se quema el combustible (carbón, petróleo, gas o biomasa), y se emplea la energía liberada en la combustión para producir electricidad. Este proceso genera una corriente gaseosa que incluye el CO<sub>2</sub> (con una concentración típica de un 12-15%) diluido en otros gases, principalmente N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, el gas abandona el proceso a una temperatura entre 40-70°C y presiones cercanas a la atmosférica. A continuación, el CO<sub>2</sub> es retenido antes de emitir el resto de gases a la atmósfera. Uno de los principales inconvenientes de este sistema de captura son las bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub> en la corriente a tratar, que incrementan el coste energético de la captura respecto a otras estrategias. A pesar de esto, este sistema es el más indicado para aplicar a centrales termoeléctricas ya existentes, ya que no requiere modificaciones en las instalaciones.

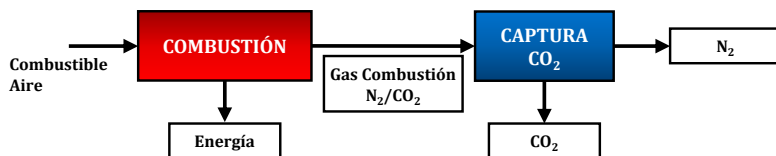
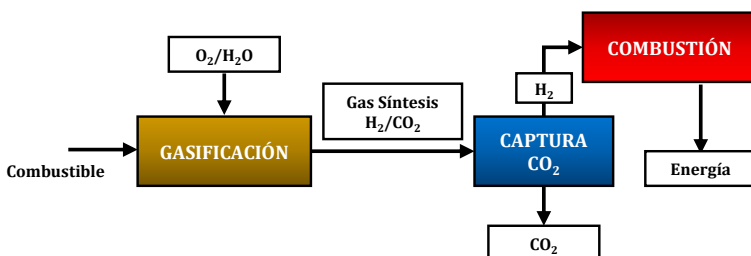
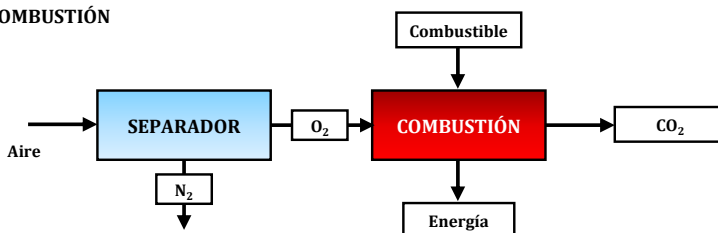
**POST-COMBUSTIÓN****PRE-COMBUSTIÓN****OXI-COMBUSTIÓN**

Figura 1.4: Representación esquemática de los diferentes sistemas de captura de CO<sub>2</sub> en centrales térmicas de producción de electricidad.

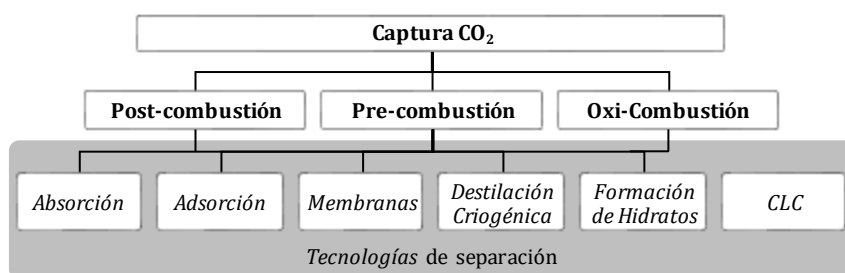
**Pre-combustión.** Esta estrategia implica transformación del combustible en gas de síntesis (formado por CO + H<sub>2</sub>), seguida de una reacción con vapor de agua ("*Water Gas Shift*") para convertir el CO en CO<sub>2</sub>. De esta corriente rica en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, se separa el CO<sub>2</sub>, y el H<sub>2</sub> restante es empleado como combustible para producir electricidad. En este caso la captura de CO<sub>2</sub> es más eficiente que en los procesos de post-combustión, ya que las corrientes de salida presentan concentraciones de CO<sub>2</sub> de en torno al 40% y presiones entre 15 y 40 bar. Esta tecnología presenta limitaciones en cuanto a su aplicabilidad, ya que requiere de plantas de nueva construcción.

**Oxi-combustión.** En este proceso, en vez de alimentar aire en el sistema para la combustión, se introduce oxígeno puro. La ventaja que presenta esta tecnología frente a las anteriores es que la corriente de salida es prácticamente pura en  $\text{CO}_2$  (al no introducir  $\text{N}_2$ , componente mayoritario del aire) por lo que se favorece su tratamiento, ya que no tiene que ser separado de corrientes diluidas. Por el contrario, su principal inconveniente es que, para obtener la cantidad de oxígeno necesaria para inyectarlo en la caldera a nivel industrial, se precisa de la instalación de una planta de separación de aire, lo cual encarece el proceso.

Los informes emitidos por el “*National energy technology laboratory*” del departamento de energía de EE.UU. (DOE-NETL) analizan una serie de estudios base para la estimación de los costes de la generación de electricidad empleando diversas materias primas y configuraciones (DOE-NETL, 2010, 2011a, b, 2012a, b). Estos revelan como en principio la estrategia de pre-combustión es la más accesible de las tres mencionadas, esto es debido a las altas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  con las que se trabaja. Sin embargo, esta tecnología sólo es aplicable a instalaciones de nueva construcción. Dada la urgente necesidad de la aplicación de captura de  $\text{CO}_2$ , la mayor parte de los esfuerzos se centra en los procesos de post-combustión, los cuales pueden ser empleados en instalaciones ya en funcionamiento.

### 1.3 Tecnologías disponibles para la captura de CO<sub>2</sub>

Una vez vistas las distintas configuraciones disponibles en las centrales térmicas para llevar a cabo el proceso de la captura de CO<sub>2</sub> se estudian las diferentes alternativas disponibles para llevar a cabo la separación del CO<sub>2</sub> del resto de componentes presentes en el sistema. En la **Figura 1.5** se muestra un esquema con algunas de las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> más importantes (D'Alessandro, 2010).



**Figura 1.5: Principales tecnologías disponibles para la captura de CO<sub>2</sub>**

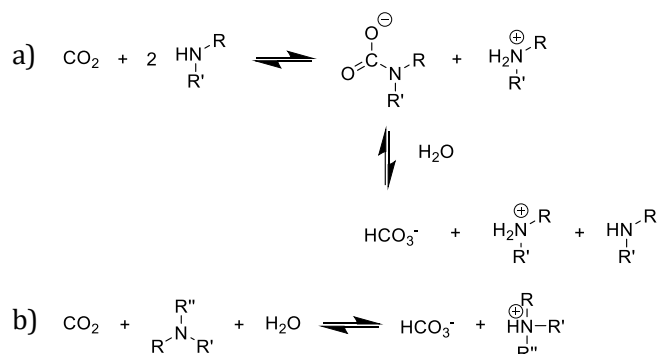
Existen numerosas tecnologías para llevar a cabo el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. En primer lugar, se pueden encontrar las operaciones tradicionales de absorción y adsorción, en las cuales el CO<sub>2</sub> presente en la corriente gaseosa queda retenido en un disolvente, o un material sólido, según sea el caso. Las operaciones con membranas se basan en interponer una barrera selectiva ante la corriente de proceso de tal manera que el CO<sub>2</sub> atraviese de forma preferencial la misma para generar una corriente concentrada del mismo al otro lado. La destilación criogénica aprovecha la diferencia en los puntos de ebullición de los distintos componentes para poder separarlos. La formación de hidratos es una tecnología emergente en la cual el CO<sub>2</sub> queda atrapado en el interior de estructuras tridimensionales formadas por cristales de hielo. Por último, la tecnología de CLC o "*Chemical Looping Combustion*", consiste en suministrar el oxígeno necesario para la combustión a través

de un “transportador de oxígeno”. Estos generalmente consisten en un óxido metálico, el cual se reduce en el interior del reactor para liberar el oxígeno, para luego re-oxidarse en un reactor paralelo de oxidación. De esta forma se genera una corriente de una alta pureza de  $\text{CO}_2$ , similar a los procesos de oxi-combustión. A continuación, se detallan algunas de las tecnologías arriba descritas, comenzando por la captura de  $\text{CO}_2$  mediante absorción química con disoluciones acuosas de aminas, una de las tecnologías más desarrolladas y establecidas del sector.

### 1.3.1 Sistemas de absorción química con aminas

Las aminas, más particularmente las alcanolaminas son ampliamente utilizadas para la captura de  $\text{CO}_2$  mediante absorción química. Existen un gran número de compuestos dentro de esta familia que actualmente se emplean industrialmente. Generalmente se clasifican según su estructura, ésta presenta un grupo hidroxilo unido a una amina que puede ser primaria, secundaria o terciaria. Las aminas primarias presentan la ventaja de una cinética de reacción más rápida que sus contrapartes más sustituidas, ya que los compuestos formados son más estables, sin embargo, esto provoca que la regeneración del disolvente sea más costosa que en el caso de aminas secundarias y terciarias (Vaidya, 2007). Por otra parte, las aminas terciarias presentan una capacidad de absorción mayor dada la estequiometría de la reacción 1:1, frente a la estequiometría 2:1 para aminas primarias y secundarias. Un esquema simplificado de las reacciones químicas que tienen lugar se muestra en la **Figura 1.6**. Para las aminas primarias y secundarias la reacción ocurre a través de la formación de un zwitterion para formar el carbamato (Laddha, 1981; Penny, 1983). Este carbamato después puede hidratarse para dar lugar al carbonato correspondiente. En el caso de las

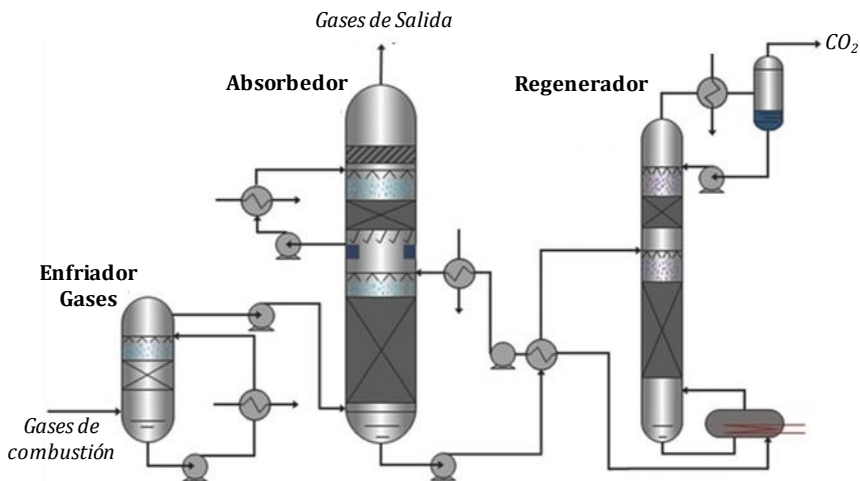
aminas terciarias, el  $\text{CO}_2$  forma directamente el carbonato en disolución acuosa.



**Figura 1.6: Esquema de reacción del CO<sub>2</sub> con a) Aminas primarias y secundarias y b) Aminas terciarias**

De entre todas las aminas, la monoetanolamina (MEA) es una de las más empleadas y es de gran utilidad como punto de partida para evaluar el rendimiento en el desarrollo de nuevas tecnologías. El departamento de energía de EE.UU. (DOE) utiliza como referencia para medir el rendimiento de nuevos disolventes para la captura de CO<sub>2</sub> el desempeño de una disolución acuosa de MEA al 30%. Considerando la captura del 90% del CO<sub>2</sub> presente en la corriente de entrada para producir una corriente con una pureza de CO<sub>2</sub> del 95%, este proceso requiere un coste energético de aproximadamente 4.2 GJ/t CO<sub>2</sub> si consideramos el proceso completo de captura, transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub> capturado (DOE, 2013), lo que implicaría un incremento del 80% en el precio del kWh de electricidad respecto a un proceso sin captura de CO<sub>2</sub>. Actualmente, el objetivo propuesto por el DOE es enfocar los esfuerzos en el desarrollo de nuevos disolventes con el propósito de mantener estos sobrecostes por debajo del 35% (DOE, 2013). Con el objetivo de comprender mejor la razón de este sobrecoste tan elevado en la **Figura 1.7** se muestra un diagrama de proceso típico de una planta de captura de CO<sub>2</sub> empleando aminas como disolvente.





**Figura 1.7: Esquema típico de una planta de captura de CO<sub>2</sub> con aminas**  
(Fuente: adaptada de Vega y col, 2014)

En primer lugar, el gas procedente de la central térmica, que presenta una concentración baja de CO<sub>2</sub> (12-15%), es introducido en el enfriador de gases, en el cual reduce su temperatura hasta unos 35-40°C para así poder incrementar el rendimiento de la reacción química en el absorbedor, ya que el equilibrio está favorecido a temperaturas bajas, además de eliminar de la corriente impurezas como partículas en suspensión, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, pudiendo ser incluso necesario una etapa previa de desulfuración en caso de combustibles con alto contenido en azufre. A continuación, el gas se pone en contacto con una corriente de aminas, que proviene del regenerador a presiones bajas (1-5 bar) y una temperatura entre 40-60°C. Por la parte superior, abandona la columna la corriente de gas, a la cual se ha eliminado la mayor parte del CO<sub>2</sub>, y por la parte inferior la corriente de aminas saturada, con destino al regenerador. Ésta es precalentada antes de entrar a la columna utilizando la corriente de salida del regenerador. Una vez en el regenerador, la presión es aumentada hasta unos 5 bar y la temperatura hasta llegar a los 120-150°C. En estas condiciones la disolución de aminas libera el CO<sub>2</sub> que es expulsado por la parte superior

de la columna. Finalmente, la amina regenerada que abandona la columna por el fondo se utiliza para precalentar la entrada a la columna y es enviada al absorbedor para cerrar el ciclo. A pesar de la ventaja que supone el poder capturar de manera eficiente CO<sub>2</sub> a presiones parciales tan bajas, el gran coste energético relacionado con la regeneración de la amina es un gran inconveniente de cara a la implantación de este sistema. A este hecho se le unen numerosos problemas operativos que ocasionan la degradación del disolvente, que se estima que incrementan los costes totales del proceso un 10% (Rao, 2002). A esta degradación del disolvente, hay que sumar las pérdidas de disolvente producidas por la alta volatilidad de las aminas y los problemas generados por los productos de descomposición de las aminas que dan lugar a mezclas altamente corrosivas (Rochelle, 2012; Vega, 2014). Actualmente el uso de mezclas de aminas trata de paliar estas desventajas gracias a combinar las rápidas cinéticas de absorción de las aminas primarias, con la mayor capacidad y resistencia química de las aminas ternarias (Dutcher, 2015).

### **1.3.2 Otros sistemas de absorción**

Industrialmente se pueden encontrar numerosos absorbentes para la captura de CO<sub>2</sub> que permiten retener el compuesto mediante absorción física. Se emplean ampliamente en industrias relacionadas con la producción del gas natural e hidrogeno, donde las corrientes a tratar presentan presiones parciales elevadas de CO<sub>2</sub>. En estas condiciones, presentan una capacidad de absorción superior a la de los absorbentes químicos, reduciendo la cantidad de absorbente necesaria para llevar a cabo el proceso de captura. Adicionalmente el proceso de regeneración del mismo implica un consumo energético mucho menor, ya que esta recuperación puede llevarse a cabo mediante una simple

despresurización. Por el contrario, este tipo de disolventes presentan una selectividad mucho menor en el proceso de captura, por lo que su aplicación es difícil de llevar a cabo en procesos donde se requiera purzas elevadas en el CO<sub>2</sub> capturado. A modo de ejemplo, en la **Tabla 1.1** se muestran distintos absorbentes físicos para la captura de gases ácidos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), algunos empleados industrialmente desde la década de los 50 (Mumford, 2015).

**Tabla 1.1: Varios disolventes utilizados en captura de gases ácidos mediante absorción física.**

Disolvente	Compañía	Componente Principal	Principales características y limitaciones
Rectisol	Linde AG Lurgi AG	Metanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajas temperaturas de operación (&lt;0°)</li> <li>• Requiere lavado de gases para evitar pérdidas de disolvente</li> </ul>
Selexol	Norton Dow UOP	Polietilenglicol dimetileter (DPEG)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada solubilidad CO<sub>2</sub></li> <li>• Baja presión de vapor</li> <li>• Intervalo de operación (0 a 175°C)</li> <li>• Alta viscosidad del disolvente</li> </ul>
Sepasolv-MPE	BASF	Mezclas de éteres alquílicos de PEG	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propiedades similares a Selexol</li> <li>• Ya no se encuentra bajo licencia</li> </ul>
Fluor solvent	Fluor	Carbonato de propileno (PC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incompatible con H<sub>2</sub>S</li> <li>• Reacción irreversible con H<sub>2</sub>O</li> <li>• Inestable a altas temperaturas (T<sub>OP</sub>&lt; 65°C)</li> </ul>
Purisol	Lurgi GmbH	N-metil-2-pirrolidona (NMP)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta presión de vapor, requiere lavado de los gases de salida</li> <li>• Presenta mayor selectividad por H<sub>2</sub>S que CO<sub>2</sub></li> </ul>
Morphysorb	ThyssenKrupp	N-formil-morfolina (NFM) y N-acetil-morfolina (NAM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nuevo disolvente (en aplicación desde 2002)</li> <li>• Gran selectividad de CO<sub>2</sub> frente a hidrocarburos</li> </ul>

### 1.3.3 Adsorción en sólidos

Otros sistemas ampliamente estudiados para la captura de CO<sub>2</sub> son los adsorbentes sólidos. En la bibliografía, se puede encontrar una gran variedad de adsorbentes de naturaleza distinta, sin embargo, las principales características que debe reunir un adsorbente para ser utilizado en la captura de CO<sub>2</sub> se pueden agrupar en los siguientes puntos: (Ben-Mansour, 2016; Samanta, 2012):

- Capacidad de adsorción: es una de las magnitudes más importantes a la hora de evaluar un adsorbente. En términos generales, para que un adsorbente se considere competitivo frente a un sistema de absorción con MEA, se requieren capacidades en torno a 3-6 mmol/g (Gray, 2008).
- Selectividad: en el caso de corrientes de post-combustión, la selectividad del CO<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O es vital si se desean obtener corrientes producto de una elevada pureza.
- Cinéticas de adsorción/desorción: una rápida cinética proporciona un mayor aprovechamiento del lecho, y por lo tanto una menor cantidad de adsorbente requerido.
- Resistencia química y mecánica: el adsorbente tiene que mantener su microestructura y su morfología durante los ciclos de operación, además de ser estable frente a las impurezas de la corriente de proceso (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, y metales pesados principalmente)
- Regeneración: la energía necesaria para la regeneración debe ser baja, en casos de fisisorción toma valores en torno a 25-50 kJ/mol, la cual aumenta en gran medida para quimisorción. Unos valores bajos reducen el coste de la regeneración y por lo tanto del proceso.
- Precio: uno de los parámetros clave para la viabilidad económica del proceso.

Aunque todas las características arriba mencionadas son deseadas en un adsorbente para su aplicación, es muy difícil encontrar el material ideal. A continuación, se presentan brevemente algunas de las principales familias de adsorbentes y sus características:

En primer lugar, tenemos los adsorbentes basados en carbón. Este tipo de materiales tienen como principales ventajas su gran disponibilidad y bajo precio, ya que pueden ser producidos o sintetizados a partir de tratamiento térmico de numerosas fuentes de carbón, tanto de origen vegetal (Heras, 2016), procedentes de materiales de desecho (Heras, 2014), etc. Los materiales carbonosos presentan una morfología y propiedades texturales que dependen en gran medida del precursor empleado y el método de síntesis. Por lo general estos sistemas presentan una estructura porosa muy desarrollada, que los hace idóneos para su aplicación a la captura de CO<sub>2</sub> a altas presiones (Choi, 2009), sin embargo, presentan capacidades reducidas a presiones parciales bajas de CO<sub>2</sub>. La modificación del material mediante la inclusión de heteroátomos en su estructura o grupos funcionales en su superficie es capaz de incrementar en gran medida su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones (Gargiulo, 2016; Plaza, 2013; Rashidi, 2016; Zhang, 2010).

Las zeolitas presentan muy buenas propiedades como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, que dependen en gran medida de las características de su estructura porosa, así como de su composición (Wang, 2011). Sin embargo, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales se ve reducida en presencia de H<sub>2</sub>O debido al carácter hidrofílico de estos materiales, esto implica la necesidad de emplear temperaturas de regeneración elevadas (hasta 300°C) para eliminar la humedad adsorbida.

En los últimos años han aparecido numerosos compuestos conformados por estructuras tridimensionales de naturaleza organometálica, más conocidos por sus siglas en inglés MOFs (“Metal-organic frameworks”) (Sumida, 2012). Este tipo de materiales presentan una gran área superficial, con unas propiedades que pueden ser modificadas cambiando los metales empleados o los ligandos orgánicos que los unen, lo que otorga a estos materiales un gran potencial para la separación de gases (Furukawa, 2013; Li, 2009). Aunque se han encontrado capacidades de captura de CO<sub>2</sub> superiores a las de los adsorbentes mencionados anteriormente (Zhang, 2014), los MOFs son unos materiales con un coste de producción elevado y presentan una reducida estabilidad en presencia de humedad.

#### **1.3.4 Membranas**

La tecnología de captura de CO<sub>2</sub> utilizando membranas se basa en el paso preferencial del CO<sub>2</sub> presente en corriente gaseosa a través de ella, generando una corriente de mayor concentración al otro lado de la membrana. Las membranas pueden estar compuestas por materiales de muy distinta naturaleza como materiales poliméricos, cerámicos, zeolíticos u otros materiales inorgánicos porosos (Luis, 2013; Luis, 2012). Para que una membrana presente un adecuado rendimiento en sistemas de captura de CO<sub>2</sub> es necesario que posea tanto una elevada selectividad hacia el CO<sub>2</sub>, como una alta permeabilidad. Las tecnologías de membranas generalmente no son capaces de alcanzar un alto grado de separación en un sólo paso, por lo que es necesario el uso de múltiples etapas y/o altos grados de recirculación, lo que incrementa los costes del proceso.

### **1.3.5 Otras tecnologías emergentes**

Existen otras tecnologías que si bien, aún están en desarrollo, presentan un gran potencial para la captura de CO<sub>2</sub>. Una de estas tecnologías emergentes es la captura de CO<sub>2</sub> mediante la formación de hidratos. Esta tecnología se basa en un fenómeno conocido desde hace años (Morgan, 1999), en el cual el CO<sub>2</sub> es capturado en el interior de hidratos poliédricos, este proceso ocurre generalmente a bajas temperaturas (en torno a 0°C) y elevadas presiones (más de 10 bar) (Xu, 2014).

Por otra parte, podemos encontrar tecnologías en desarrollo muy similares a la absorción con aminas, en las cuales sustituyen estos compuestos por otras soluciones alcalinas que permiten atrapar el CO<sub>2</sub>, como disoluciones amoniacaes (Puxty, 2010) o de carbonatos (Ghosh, 2009). Estos sistemas consiguen reducir el elevado consumo energético asociado a la regeneración de las aminas, pero siguen presentando problemas en cuanto a su elevada volatilidad y alta corrosión que provoca en los equipos.

En los últimos años, el empleo de líquidos iónicos para la captura de CO<sub>2</sub> se ha propuesto como alternativa a los sistemas convencionales. Como consecuencia de esto, actualmente existen numerosos grupos de investigación centrados en el desarrollo de nuevas tecnologías para aprovechar el gran número de posibilidades que presentan estos novedosos disolventes. Esta tecnología -en la cual se centran los estudios desarrollados en esta tesis- se describe con mayor detalle en los apartados siguientes.

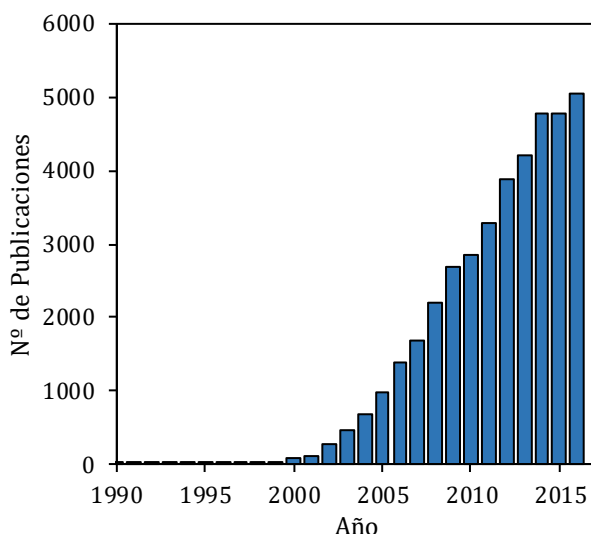
## 1.4 Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) se han definido como compuestos formados enteramente por iones y cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de los 100°C (Seddon, 1997). Aunque esta definición incluye un gran número de compuestos sólidos en condiciones normales, la mayor parte de los líquidos iónicos son líquidos a temperatura ambiente, a este último grupo se les conoce como “*room-temperature ionic liquids*” o por sus siglas en inglés RTILs (Welton, 1999).

Este nuevo grupo de compuestos está recibiendo una gran atención por parte de la comunidad científica en los últimos años (Deetlefs, 2016). Como se puede apreciar en la **Figura 1.8**, el número de publicaciones relacionadas con este campo no ha parado de crecer desde el año 2000.

Este gran interés se debe principalmente a sus propiedades, entre las cuales cabe destacar su reducida presión de vapor (que les dota de una volatilidad prácticamente nula), además presentan por lo general altas estabilidades térmicas y químicas, junto con una alta capacidad disolvente, que pueden ser modificadas mediante la adecuada selección del catión y el anión para adaptarse a la aplicación que se desee. Por todo esto se les considera como los disolventes del futuro en la industria química (Earle, 2000; Plechkova, 2008; Welton, 2015).



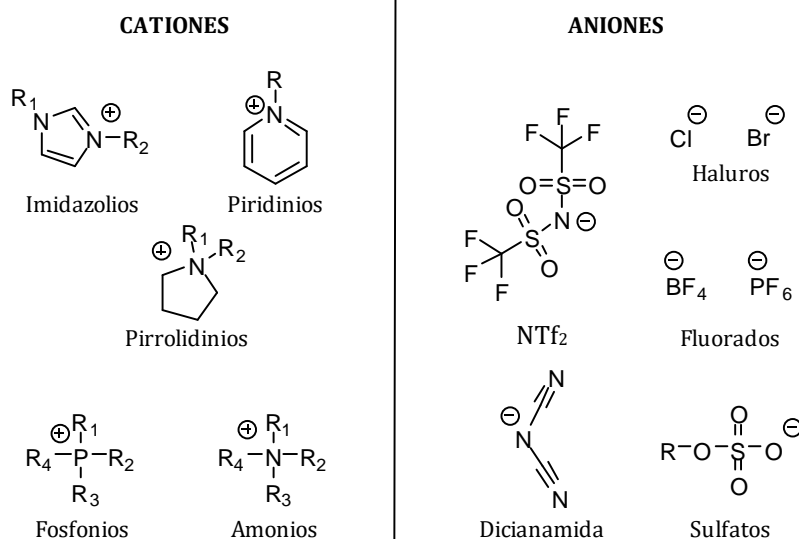


**Figura 1.8:** Número de citas relacionadas con los líquidos iónicos en los últimos años registradas en el portal “Web of Science”

### 1.4.1 Propiedades de los líquidos iónicos.

Una de las principales características de los LIs es la posibilidad de modificar sus propiedades mediante la adecuada selección de los cationes y los aniones que forman el líquido iónico.

Comúnmente, los LIs están compuestos de cationes orgánicos voluminosos como imidazolios, piridinius o fosfonios, acompañados de aniones de muy distinta naturaleza. En la **Figura 1.9** se pueden encontrar las estructuras de algunos de los iones más comunes empleados en LIs.



**Figura 1.9: Cationes y aniones más comúnmente empleados en los líquidos iónicos.**

En cuanto a las propiedades de estos sistemas, como se ha comentado anteriormente, es su volatilidad prácticamente nula la que los hace tan atractivos frente a los disolventes orgánicos convencionales en procesos de separación y reacción (Petkovic, 2011).

Los LIs, por lo general, presentan densidades superiores a las del agua, en el intervalo de 1-1,6 g/cm<sup>3</sup>. Para familias que comparten el mismo anión la densidad disminuye con el aumento de las cadenas alquílicas del catión (Song, 2014b). En cuanto a sus propiedades de transporte, la viscosidad de los LIs es por norma general elevada, tomando valores entre los 30 y los 300 cP a temperatura ambiente (de Riva, 2014), estos valores son debidos a las fuertes interacciones que se producen entre el catión y el anión. La mayor parte de los LIs convencionales presentan un valor para la tensión superficial entre 30 y 60 mN/m a temperatura ambiente, y que decrece con el aumento de las cadenas alquílicas asociadas al catión (Tariq, 2012). La estabilidad

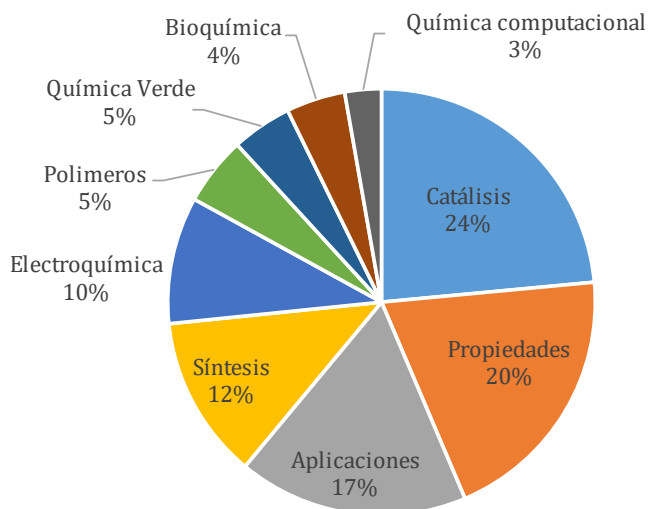
térmica de los LIs depende en gran medida de los iones por los que estén formados. Generalmente encontramos valores para las temperaturas de descomposición entre 200 y 400°C. Los cationes basados en pirrolidinio e imidazolio presentan estabilidades térmicas superiores a los amonios y fosfonios tetra sustituidos. En cuanto a los aniones, son los aniones fluorados ( $[\text{PF}_6]$ ,  $[\text{BF}_4]$  o  $[\text{NTf}_2]$ ) los que tiene una mayor temperatura de descomposición. La solubilidad en agua de los LIs depende de la naturaleza de los iones, se pueden encontrar desde LIs completamente solubles en agua, formado por iones altamente polares (como nitratos, sulfatos o haluros), hasta aquellos completamente inmiscibles (aniones fluorados). Es necesario tener en cuenta que incluso los LIs más apolares presentan una naturaleza higroscópica, que provoca que incorporen el agua presente en la atmósfera.

### 1.4.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos

Como se ha comentado antes, los líquidos iónicos se están investigando en un gran número de diferentes aplicaciones. En la **Figura 1.10** se muestra un análisis de las publicaciones sobre líquidos iónicos organizadas según el área de investigación (Deetlefs, 2016).

Se puede encontrar un gran número de publicaciones en el campo de la catálisis, ya sea empleando los líquidos iónicos como catalizadores o como disolventes en los que llevar a cabo las reacciones catalíticas (Olivier-Bourbigou, 2010; Vekariya, 2017; Zhang, 2011). Este gran interés parte no sólo de sus únicas propiedades arriba mencionadas, sino también su capacidad como disolventes de diseño, siendo posible su selección para aumentar en gran medida las selectividades en procesos de reacción. Además, podemos encontrar otras ventajas respecto a los disolventes tradicionales como son la posibilidad de formar nuevos

catalizadores “in situ” que mejoren los rendimientos de la reacción o la estabilización de reactivos intermedios o estados de transición específicos (Lee, 2010).



**Figura 1.10: Distribución en las distintas áreas de investigación en el campo de los líquidos iónicos según el número de publicaciones. (Deetlefs, 2016)**

Dado el carácter novedoso de estos compuestos gran parte de los estudios publicados se centran en el estudio de las propiedades de los mismos (20%). Podemos encontrar numerosas publicaciones de la medida de propiedades físicas de los LIs puros, tales como su densidad (Carvalho, 2014; Gouveia, 2016; Sanchez, 2009), viscosidad (Almeida, 2016; de Riva, 2014; Fillion, 2016; Gouveia, 2016; Sanchez, 2009; Song, 2014a; Sun, 2015, 2016) o tensión superficial (Sanchez, 2009; Sedev, 2011; Tariq, 2012), así como de sus mezclas (Gouveia, 2016; Han, 2016; Kanakubo, 2016a; Larriba, 2015; Stolarska, 2015).

Sin lugar a dudas uno de los mayores intereses de los líquidos iónicos radica en su poder como agente separador, por lo que podemos encontrar un gran número de datos disponibles en aplicaciones de separación:

Aplicación como agentes extractores en operaciones de separación de diferente naturaleza, como extracción de metales pesados de corrientes acuosas (Gras, 2017; Mahandra, 2017; Wei, 2003), separación de las fracciones aromáticas y alifáticas en el tratamiento de gasolinas de pirólisis (Arce, 2007; Ferro, 2015; Larriba, 2014; Navarro, 2016), desulfuración de combustibles (Gao, 2010; Juliao, 2015; Li, 2013), extracción de proteínas (Li, 2012b; Martins, 2016; Patel, 2014) o en el tratamiento de la celulosa para la extracción de la lignina (da Costa Lopes, 2013; Hou, 2012; Ragauskas, 2014).

La baja volatilidad de estos compuestos los hace especialmente atractivos para su aplicación en absorción, donde están siendo ampliamente estudiados para la absorción de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) (Salar-Garcia, 2017) como acetona (Gonzalez-Miquel, 2013b), tolueno (Bedia, 2013) o amoníaco (Bedia, 2012; Palomar, 2011a), destacando el interés en la captura de gases ácidos como el CO<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub> (Afzal, 2013; Cui, 2016; Finotello, 2008b; Gonzalez-Miquel, 2013a; Gonzalez-Miquel, 2014; Lei, 2014; Makino, 2016; Mejia, 2013; Pereiro, 2013; Shiflett, 2012b; Yoo, 2012).

Los LIs también son empleados en química analítica (Sun, 2010) donde podemos encontrar un gran número de aplicaciones en cromatografía, empleándose tanto como fase móvil como estacionaria (Hu, 2016; Poole, 2011).

La aplicación de LIs en la separación mediante membranas es también un campo muy prometedor, aquí podemos encontrar distintos enfoques, ya sea mediante la inmovilización del LI en un sólido poroso para que este actúe como medio de transporte (Bara, 2009b; Dai, 2016; Karaszova, 2014; Kudasheva, 2016; Livazovic, 2015; Neves, 2010; Noble,

2011), como en forma de LIs poliméricos (PILs) (Bara, 2008; Lu, 2009; Yuan, 2013).

Los LIs presentan una buena conductividad eléctrica, dado su carácter iónico, que los hace atractivos para su uso en distintas aplicaciones electroquímicas como pueden ser electrodeposición, electrocatálisis, electrosíntesis, capacitores electroquímicos o baterías (Díaz, 2014; Gorlov, 2008; Montanino, 2012; Shiddiky, 2011; Toniolo, 2013).

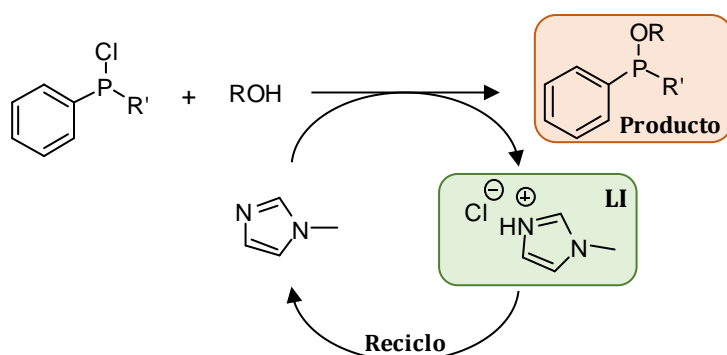
### **1.4.3 Aplicaciones industriales de líquidos iónicos**

A pesar de que a las tecnologías basadas en líquidos iónicos aún les queda un largo camino por recorrer para alcanzar la madurez de los procesos basados en disolventes convencionales, cada vez más compañías apuestan por integrar en sus procesos el empleo de estos sistemas (Plechkova, 2008; Werner, 2010).

La primera planta piloto para un proceso con LIs fue puesta en marcha por el IFP (Instituto Francés del Petróleo). En esta planta piloto se llevaba a cabo el proceso Dimersol de dimerización de alquenos. En esta propuesta el catalizador se encuentra disuelto en la fase LI, mientras que los productos de reacción son insolubles en ella, formando una segunda fase fácil de separar (IFP, 2014).

BASF es una de las grandes compañías que más apuestan por este tipo de tecnología emergente, siendo la compañía que posee el mayor número de patentes relacionadas con el empleo de LIs. Entre todas sus aplicaciones se puede destacar el proceso BASIL (BASF, 2003, 2005) para la producción de alcoxifenilfosfinas, un importante precursor para la producción de fotoiniciadores. El proceso consiste en la sustitución de

la trimetilamina usada en el proceso original para la captura del ácido producido en la reacción como subproducto por 1-metil-imidazol, esto da lugar al correspondiente líquido iónico que se puede separar del proceso como una fase distinta (**Figura 1.11**).



**Figura 1.11: Esquema de reacción del proceso BASIL**

Este nuevo proceso requiere de tamaños de equipo mucho más reducidos y presenta una mejora en el rendimiento respecto a su predecesor del 50 al 98%.

Además del proceso BASIL, en la compañía se incluyen multitud de procesos mediante LIs como la rotura de azeótropos en destilaciones azeotrópicas, el reemplazo del fosgeno por cloruro de hidrogeno disuelto en líquidos iónicos, disolución de celulosa o electrodeposición de aluminio.

Eastman Chemical Company tuvo en funcionamiento una planta de isomerización de 3,4-epoxibuteno desde 1996 hasta 2004 con una producción de 1400 t/año (Plechkova, 2008). En este proceso se aprovechaba la acidez de Lewis de los líquidos iónicos para su uso como catalizador.

La empresa Degusa estudia el empleo de líquidos iónicos en procesos de hidrosililación, como aditivos para pinturas o en la fabricación de baterías de litio. Air Products emplea los líquidos iónicos para el transporte y distribución a pequeña escala de gases ácidos de elevada toxicidad como PH<sub>3</sub> o AsH<sub>3</sub>. Otro gran número de compañías petrolíferas están estudiando el empleo de LIs como alternativa a procesos (BP, PetroChina, ExxonMobil).

La empresa Petronas comercializa su adsorbente “Hycapure Hg” para la eliminación de mercurio de corrientes de gas natural (Abai, 2015). Esta tecnología consiste en la inmovilización de un LI con aniones basados en sales de cobre sobre un soporte de sílice (Abbas, 2015).

La compañía IoLiTec estudia el empleo de los líquidos iónicos para numerosas aplicaciones, destaca por estar especializada en la síntesis y distribución de estos compuestos, siendo a día de hoy uno de los principales proveedores de LIs para el desarrollo de aplicaciones (IoLiTec, 2017).



## **1.5 Captura de CO<sub>2</sub> mediante líquidos iónicos**

En este apartado se expone el estado del arte de la captura de CO<sub>2</sub> mediante líquidos iónicos que, atendiendo al mecanismo de la captura, se puede distinguir entre procesos de absorción física y procesos de absorción química.

### **1.5.1 Absorción física de CO<sub>2</sub>**

El principal parámetro que define la eficacia de la captura física de CO<sub>2</sub> en los líquidos iónicos es su solubilidad. A continuación, se describen las principales variables que influyen en el proceso y su influencia en la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el sistema.

Las condiciones de presión y temperatura a las que tiene lugar la absorción son de vital importancia, siendo el comportamiento de estos líquidos iónicos similar al de los absorbentes físicos tradicionales; el aumento de la temperatura lleva consigo una reducción en la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los LIs (Finotello, 2008a). La presión parcial de CO<sub>2</sub> juega un papel fundamental, siendo la absorción relativamente baja a presiones cercanas a la atmosférica y aumentado la solubilidad con el incremento de la presión (Babamohammadi, 2015; Torralba-Calleja, 2013). El mecanismo de absorción física es el resultado de la interacción entre el CO<sub>2</sub> y las moléculas del LI, en el cual este ocupa el volumen libre que existe entre los iones y se estabiliza gracias a su gran momento cuadrupolar, siendo las interacciones basadas en fuerzas de Van der Waals las que dominan el fenómeno (Palomar, 2011b).

Es esencial para la elección de un LI conocer cómo afecta la selección del catión y el anión a su capacidad de absorción. Se ha observado que el fenómeno de captura de CO<sub>2</sub> es muy dependiente de la naturaleza del

anión escogido (Anthony, 2005; Gonzalez-Miquel, 2013a), mientras que el catión juega un papel menor (Holloczki, 2013; Jacquemin, 2007). Los líquidos iónicos que presentan aniones fluorados ([BF<sub>4</sub>], [PF<sub>6</sub>], [NTf<sub>2</sub>]) se encuentran entre aquellos con la mayor solubilidad de CO<sub>2</sub> (Aki, 2004; Hong, 2007; Kilaru, 2008a; Kim, 2005; Mejia, 2013; Muldoon, 2007). Sin embargo, hay que tener en cuenta que la inclusión de este tipo de aniones incrementa generalmente el coste y la toxicidad de los LIs (Pham, 2010). Los cationes más comúnmente empleados para la captura de CO<sub>2</sub> son los basados en el anillo imidazolio, en particular los 1,3-dialquilimidazolios (Bara, 2009a; Blanchard, 2001; Cadena, 2004; Carvalho, 2009; Kerle, 2009; Lim, 2009). Estos iones presentan un hidrógeno relativamente ácido en la posición C2 del anillo que es capaz de interaccionar con el CO<sub>2</sub> (Cadena, 2004). La selección de las cadenas alquílicas juega un papel importante en la captura de CO<sub>2</sub>. Ésta es superior al usarse cadenas alquílicas de mayor longitud (Gonzalez-Miquel, 2014), pudiendo incluir cadenas funcionalizadas mediante grupos fluorados (Muldoon, 2007), o cadenas laterales (Corvo, 2015) para incrementar aún más la solubilidad. Estas modificaciones, incrementan el peso molecular del líquido iónico lo que, a pesar de incrementar la solubilidad del CO<sub>2</sub> en unidades molares, puede tener un efecto contrario, siendo las mejoras menores o inexistentes si expresamos esta capacidad por unidad de masa de LI (Carvalho, 2016).

### **1.5.2 Absorción química de CO<sub>2</sub>**

Aunque los LIs convencionales presentan elevadas solubilidades de CO<sub>2</sub> a altas presiones, en condiciones de baja presión, aún están lejos de las capacidades mostradas en los procesos tradicionales de captura con una corriente acuosa de aminas. Esta capacidad puede incrementarse mediante la inclusión de grupos funcionales en el LI que sean capaces de

establecer enlaces covalentes con el  $\text{CO}_2$  dando lugar a lo que conocemos como líquidos iónicos funcionalizados o TSILs (*“Task-specific ionic liquids”*).

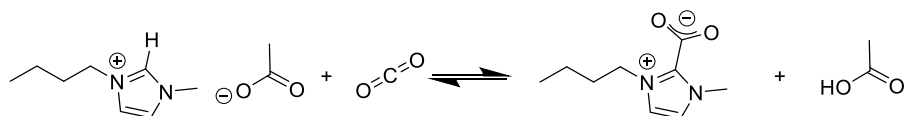
### ***i) Líquidos iónicos funcionalizados con aminas***

Una de las primeras propuestas encontradas en bibliografía es la propuesta por Bates (Bates, 2002). Ésta consiste en la inclusión de aminas primarias en las cadenas alquílicas del catión, consiguiendo rendimientos en las capturas similares a los obtenidos con aminas, obteniéndose una estequiometría 2:1. A partir de estos trabajos se han propuesto numerosos sistemas empleando además de aminas primarias, aminas terciarias o grupos hidroxilo (Goodrich, 2011; Zhang, 2009). Similar a esta estrategia encontramos el empleo de aniones basados en aminoácidos (Gurkan, 2010b), estos LIs alcanzan estequiometrías cercanas a 1:1 y además son fácilmente biodegradables, sin embargo, presentan viscosidades muy elevadas que hacen difícil su aplicación a mayor escala.

### ***ii) Líquidos iónicos basados en acetatos***

La inclusión de grupos acetato en el anión combinados con cationes basados en imidazolios incrementa significativamente la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  (Barrosse-Antle, 2009; Gurau, 2011; Shiflett, 2010; Shiflett, 2012a; Shiflett, 2009). Este sistema ha sido estudiado mediante numerosas técnicas experimentales como difracción de rayos X (Gurau, 2011), Raman (Cabaco, 2012; Kelemen, 2014), espectroscopia infrarroja (Besnard, 2012a), resonancia magnética nuclear (Besnard, 2012b; Kortunov, 2015) y distintos métodos computacionales (Shi, 2014; Tian, 2015). Si bien no todas las fuentes parecen de acuerdo en el mecanismo

exacto de la reacción, en la **Figura 1.12** se muestra uno de los más aceptados.



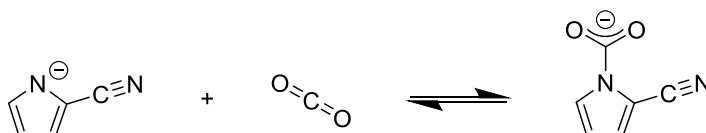
**Figura 1.12: Esquema de reacción del acetato de 1-butil-3-metil imidazolio con el CO<sub>2</sub>**

Según este mecanismo, el CO<sub>2</sub> es capaz de unirse al anillo del imidazolio formando un carboxilato. Esta reacción presenta una estequiometría 1:1 respecto al CO<sub>2</sub>, y está altamente desplazada hacia los productos de la reacción en condiciones ambientales (1 bar y 25°C) (Besnard, 2012a; Cabaco, 2012; Gurau, 2011; Kelemen, 2014) dando lugar a unas altas capacidades de absorción.

Sin embargo, estos sistemas presentan unos valores de viscosidad muy altos que dificultan su aplicación (Almeida, 2012; Chen, 2007; Gimeno, 2013; Safarov, 2014). En estudios recientes en columnas de absorción se puede ver cómo estos sistemas presentan eficacias similares a los sistemas con MEA (Krupiczka, 2015) pero cinéticas de transferencia de materia mucho más lentas y dificultades en su regeneración (Shiflett, 2012a). Además, la presencia de agua en estos sistemas reduce drásticamente su capacidad de absorción (Stevanovic, 2012).

**iii) Líquidos iónicos basados en aniones heterocíclicos  
apróticos (AHA)**

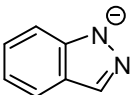
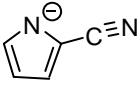
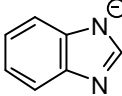
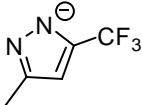
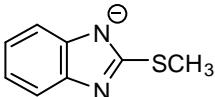

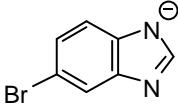
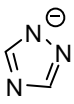
Los LIs con aniones heterocíclicos apróticos (AHAs) (Gurkan, 2010a) son una familia de LIs en la cual el CO<sub>2</sub> reacciona de manera reversible con un nitrógeno heterocíclico del anión (Duong, 2004).



**Figura 1.13:** Esquema de reacción del anión 2-cianopirrol con la molécula de CO<sub>2</sub>

Esta reacción presenta una estequiometría 1:1 respecto al CO<sub>2</sub> y está completamente desplazada hacia productos en condiciones ambientales (1 bar y 25°C)(Gurkan, 2010b). A esta alta capacidad de absorción se le suma la relativa baja entalpía de reacción (40 a 55 KJ/mol (Seo, 2014b)) si la comparamos con los procesos tradicionales basados en aminas (84 KJ/mol en DEA (Zhou, 2010)). Esto puede disminuir en gran medida los costes asociados a la etapa de regeneración del proceso. Una de las grandes ventajas respecto a otros TSILs es que su viscosidad apenas varía tras su reacción con el CO<sub>2</sub> (Goodrich, 2011; Safarov, 2014).

**Tabla 1.2: Estructuras de aniones apróticos heterocíclicos (AHA) (Seo, 2014b)**

	
Indazolio	2-cianopirrol
	
Bencimidazolio	3-metil-5-fluorometil-pirazolio
	
2-tiometil-bencimidazolio	1,2,3-triazolio
	
6-bromo-bencimidazolio	1,2,4-triazolio

De entre los aniones vistos en la **Tabla 1.2**, aquellos basados en el 2-cianopirrol ([2-CN<sub>2</sub>Pyr]) son los mejores candidatos para la captura de CO<sub>2</sub>, debido a que presentan una gran capacidad y una cinética de reacción muy elevadas comparadas con los sistemas de aminas tradicionales (Gurkan, 2013). Adicionalmente, la presencia de agua en el medio no afecta a la capacidad de captura de los LIs basados en [2-CN<sub>2</sub>Pyr] (Seo, 2014b). Sin embargo, esta presencia provoca un ligero aumento de la viscosidad del medio debido a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno (Seo, 2014b). Para la selección del catión, una de las mejores opciones son los pertenecientes a la familia de los tetra-alquil fosfonios, ya que presentan una alta estabilidad térmica y química y permiten adaptar las propiedades de los LIs cambiando la longitud de las cadenas alquílicas unidas al catión (Seo, 2015; Sun, 2016). Al contrario, el empleo de cationes de la familia de los imidazolios hace que tenga una

reacción competitiva entre el anión y el catión por el  $\text{CO}_2$ , la cual provoca la reprotonación del anión, dando lugar a una estabilidad reducida del LI (Gohndrone, 2014; Seo, 2014a).

Al igual que ocurre con el resto de TSILs, estos LIs presentan unos valores elevados de viscosidad (entre 100 y 500 cP a 25°C (Seo, 2015; Sun, 2015, 2016)). Estos valores de viscosidad dan lugar a bajas cinéticas de transferencia de materia que dificultan su aplicación como absorbentes.

### **1.5.3 Mezclas de líquidos iónicos**

A pesar de que las propiedades de los LIs pueden ser adaptadas según la aplicación, eligiendo con cuidado los iones que los componen, en muchos casos es complicado encontrar un LI que cumpla con todas las especificaciones necesarias. Un paso más, que incrementa enormemente sus posibilidades de aplicación, es el empleo de mezclas de líquidos iónicos (Chong, 2015; Niedermeyer, 2012).

Sin embargo, las mezclas de líquidos iónicos son sistemas muy complejos, ya que, a diferencia de los disolventes orgánicos convencionales, los líquidos iónicos están compuestos enteramente de iones, de manera que, una vez mezclados los LIs pierden su naturaleza individual. Algunos autores defienden la idea de que el sistema es más un líquido iónico doble ("*Double salt IL*") por analogía a los compuestos iónicos tradicionales (Chatel, 2014).

Las propiedades de las mezclas de líquidos iónicos dependen en gran medida de la naturaleza de los LIs mezclados, encontrando comportamientos muy distintos, tanto ideales como no ideales. (Niedermeyer, 2012). En el caso de la densidad, experimentalmente se

ha encontrado que, en la mayor parte de los casos, ésta sigue una dependencia lineal con la composición, siendo los volúmenes de mezcla inferiores al 1% respecto al volumen total (Lopes, 2005). En otras propiedades como la viscosidad (Song, 2014a, b) o la conductividad (Egashira, 2002; Stoppa, 2010), el comportamiento de las mezclas está muy desviado respecto al de los compuestos puros. En el caso particular de la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, estas desviaciones respecto al comportamiento lineal dan lugar a solubilidades mayores de lo esperado a partir de los compuestos puros (Pinto, 2013a; Pinto, 2013b; Wang, 2013a). Es necesario un mayor entendimiento de las interacciones que tienen lugar en la mezcla de dos LIs para la formulación de nuevas mezclas con propiedades óptimas para la captura de CO<sub>2</sub> (Lei, 2012; Tome, 2013; Wang, 2013a).



## 1.6 Líquidos Iónicos Soportados

Un análisis de los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> mediante líquidos iónicos evidencia una similitud entre todos ellos, estos presentan una gran afinidad por el CO<sub>2</sub> y unas lentas cinéticas de transferencia de materia, producidas por su alta viscosidad, que dificultan su aplicación en operaciones de absorción convencionales. Este problema es aún más acentuado en aquellos sistemas que presentan absorción química, ya que pese a tener capacidades competitivas respecto a los sistemas tradicionales, su elevada viscosidad, provoca no sólo problemas en la operación de absorción, si no también limitan la etapa de regeneración del disolvente.

Una manera de reducir estas limitaciones es mediante el empleo de líquidos iónicos soportados o SILPs (*“Supported Ionic Liquid Phase”*) (Bogel-Lukasik, 2010; Li, 2012a; Mikkola, 2006; Riisager, 2006). Los SILPs generalmente son preparados distribuyendo una fina capa de LI sobre la superficie de un sólido (Selvam, 2012); estos soportes suelen consistir en su mayor parte en sólidos con una gran área superficial, como TiO<sub>2</sub> (Chen, 2007), SiO<sub>2</sub> (Zhang, 2015), carbones activados (Klefer, 2014) o MOFs (Khan, 2014).

Estos materiales se presentan como una solución técnica para superar las limitaciones en las cinéticas de transferencia de materia en todo tipo de procesos, como en reacciones gas-líquido (Kim, 2013; Kohler, 2014; Schneider, 2013a; Schneider, 2013b) o procesos diferentes de separación (Banu, 2013; Khan, 2014; Klefer, 2014; Kohler, 2010), incluyendo por supuesto la captura de CO<sub>2</sub> (Bara, 2010; Kolding, 2012; Romanos, 2014).

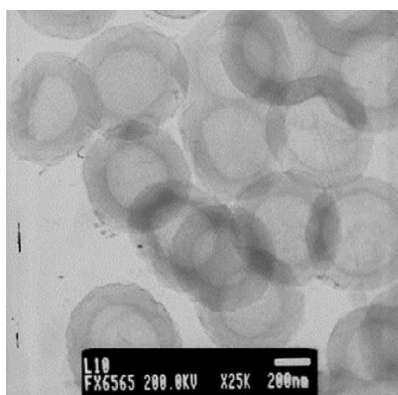
También se pueden encontrar líquidos iónicos soportados en forma de membranas (SILMs) (Bara, 2010; Gruenauer, 2015; Noble, 2011; Santos, 2014). Este tipo de sistemas han sido ampliamente investigados para la separación de CO<sub>2</sub> de mezclas gaseosas (Cao, 2015; Cheng, 2016; Gomez-Coma, 2016; Huang, 2014; Shahkaramipour, 2014). Los SILMs por norma general tienen una gran selectividad por el CO<sub>2</sub>, sin embargo, su estabilidad mecánica suele ser reducida, aunque depende enormemente de la matriz utilizada. Los líquidos iónicos se pueden soportar en forma de materiales funcionalizados con líquidos iónicos (Xin, 2014). En este tipo de materiales uno de los dos iones está anclado al soporte de manera covalente. Estos sistemas son ampliamente utilizados en catálisis y síntesis orgánica (Ni, 2010; Skoda-Foeldes, 2014).

Se ha demostrado que la inmovilización de un LI en una matriz porosa incrementa drásticamente la superficie de contacto gas-líquido, dando lugar a cinéticas de absorción mucho más rápidas que en el caso de los líquidos iónicos sin soportar (Arellano, 2015; Hiremath, 2016). Sin embargo, este tipo de materiales presenta una gran limitación para su aplicación en la captura de CO<sub>2</sub> y es que la cantidad de LI soportada en el material suele ser baja, normalmente inferior al 20% en peso (Erto, 2015) llegando en ocasiones hasta el 50% (Khan, 2014; Lemus, 2011). Esto reduce en gran medida la capacidad de absorción teórica respecto al LI. Una alternativa para incorporar una mayor cantidad de LI en el soporte -empleada en la presente tesis- es la encapsulación del LI, que se describe en el siguiente punto.

### 1.6.1 Líquidos iónicos encapsulados (ENILs)

Los líquidos iónicos encapsulados o ENILs son un tipo de SILPs en los que el LI en lugar de encontrarse disperso sobre la superficie del soporte se encuentra en forma de microgotas. En bibliografía podemos encontrar materiales ENIL empleando soportes de muy distinta naturaleza, siendo la mayor parte de naturaleza polimérica (Chen, 2014a; Lakshmi, 2013).

En nuestro grupo de investigación se han desarrollado materiales ENIL empleando como soporte submicroesferas huecas de carbón (Alonso-Morales, 2013). Este soporte es un material homogéneo compuesto por esferas con un diámetro cercano a los 400 nm que se muestra en la **Figura 1.14**, en ella se puede distinguir como están formadas por un núcleo hueco y una corteza mesoporosa de carbón de unos 70 nm de espesor, dentro de las cuales se inmoviliza el LI.



**Figura 1.14:** Imagen de microscopía electrónica de transmisión de las submicroesferas de carbón empleadas como soporte para materiales ENIL  
Fuente: (Alonso-Morales, 2013)

Los materiales ENILs preparados con este soporte han sido aplicados a operaciones de tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con amoníaco (Lemus, 2016; Palomar, 2012). En esta aplicación, han demostrado ser capaces de incorporar hasta un 80% en peso de LI en su estructura sin perder la apariencia sólida. En cuanto a su rendimiento,

estos materiales mantienen intactas las propiedades y capacidades absorbentes de los LIs encapsulados además de presentar una importante mejora en las cinéticas de transferencia de materia del proceso.

## **1.7 Herramientas computacionales para la selección de líquidos iónicos**

Dado el enorme número posible de combinaciones posibles entre aniones y cationes que dan lugar a un líquido iónico, el empleo de herramientas computacionales que permitan evaluar de manera rápida y sencilla un gran número de posibilidades es de gran ayuda. El método COSMO-RS permite la predicción de propiedades de compuestos puros y sus mezclas empleando únicamente información proveniente de su estructura molecular. Por esta razón el uso de COSMO-RS resulta de gran ayuda en un campo en el que no sólo la cantidad de sistemas es muy elevada, sino que la información experimental disponible es escasa.

### **1.7.1 Método COSMO-RS**

El método COSMO-RS (*Conductor-like Screening Model for Real Solvents*) es un modelo predictivo desarrollado por A. Klamt y colaboradores en 1995 que permite el cálculo de propiedades de compuestos puros y mezclas en fase líquida, a partir de aproximaciones de la termodinámica estadística empleando información basada únicamente en cálculos químico-cuánticos de las moléculas individuales (Eckert, 2002; Klamt, 2002; Klamt, 2000; Klamt, 2001; Klamt, 1998; Klamt, 1993).

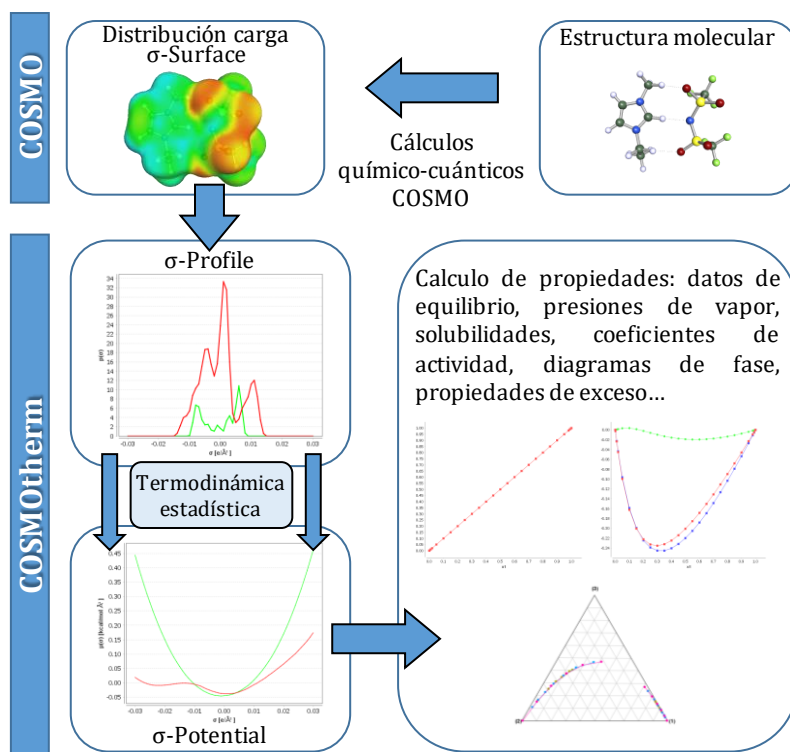
La base de los cálculos químico-cuánticos en el método COSMO-RS es COSMO (Klamt, 1993). COSMO es un modelo de solvatación continua el

cual describe una molécula en disolución como una molécula aislada en una cavidad del disolvente, describiendo éste como un medio continuo de constante dieléctrica infinita. El modelo calcula entonces la polarización de la densidad de carga ( $\sigma$ ) que se produce en la interfaz soluto-disolvente.

De esta manera el modelo trata la molécula como un conjunto de segmentos de esta superficie de carga polarizada. El método COSMO-RS recoge esta información en un histograma denominado  $\sigma$ -*profile*. A partir de esta información, es posible calcular el potencial químico que poseería cada uno de los segmentos en el sistema, lo que se conoce como el  $\sigma$ -*potential*. Este perfil describe la afinidad del sistema hacia un segmento de polaridad determinada.

Empleando estos  $\sigma$ -*potential* y relaciones termodinámicas, el método COSMO-RS es capaz de determinar el potencial químico de un soluto en un disolvente o una mezcla de ellos, así como su coeficiente de actividad. Una vez conocidas estas magnitudes se hace posible el cálculo de numerosas propiedades termodinámicas del sistema. La **Figura 1.15** recoge un diagrama de flujo del proceso de cálculo que sigue el método COSMO-RS para el cálculo de propiedades.

Los cálculos empleando el modelo COSMO actualmente están integrados en numerosos paquetes de software destinados a realizar cálculos químico-cuánticos: Turbomole, DMOL3, Gaussian, GAMESS-US, PQS, Molpro, Columbus, ORCA y Q-Chem. Estos programas generan la información relativa a la superficie de la distribución de carga polarizada que luego es empleada por el método COSMO-RS implementado en el software COSMOtherm.



**Figura 1.15: Metodología COSMO-RS para el cálculo de propiedades termo-físicas de los fluidos. (Fuente: COSMOtherm Reference Manual vC3.0r17.01)**

## 1.7.2 Aplicación de COSMO-RS a los líquidos iónicos

El método COSMO-RS ha demostrado ser una gran herramienta en la predicción de propiedades de LIs. Existen numerosas publicaciones en bibliografía que avalan el uso de este método para el cálculo de propiedades de componentes puros (Banerjee, 2006a; Diedenhofen, 2003; Diedenhofen, 2010; Jork, 2005; Marsh, 2002; Palomar, 2007; Palomar, 2009), datos de equilibrio liquido-vapor (Banerjee, 2006b; Ferreira, 2012; Kato, 2005; Larriba, 2013; Maiti, 2009; Potdar, 2012) o datos de equilibrio líquido-líquido (Banerjee, 2006b; Domanska, 2006; Freire, 2007; Freire, 2008; Kato, 2005)).

La gran utilidad del método COSMO-RS en su aplicación a la captura de gases con LIs es su gran capacidad predictiva, que permite conocer parámetros de interés de un elevado número de sistemas sin necesidad de disponer de datos experimentales (Bedia, 2013; Gonzalez-Miquel, 2013b; Palomar, 2011a). Esto lo hace idóneo para realizar barridos con multitud de LIs en busca de aquellos con mejores propiedades para poder realizar ensayos experimentales con ellos (Bedia, 2012). Por último, dado que el sistema parte de información químico-cuántica, proporciona una gran cantidad de información útil para entender las interacciones soluto-disolvente que tienen lugar, y así poder proponer nuevos sistemas con propiedades mejoradas (Gonzalez-Miquel, 2014; Gonzalez-Miquel, 2012; Palomar, 2011b).





## **2. OBJETIVOS**

---



## OBJETIVOS

Esta tesis plantea abordar aspectos relevantes en el avance de la aplicación de LIs a operaciones de captura de CO<sub>2</sub>, así como establecer procedimientos experimentales y modelos teóricos adecuados para el análisis de la termodinámica y de la cinética de los fenómenos involucrados en la absorción tanto física como química de CO<sub>2</sub> por parte de sistemas basados en LIs. El desarrollo de este trabajo ha supuesto la consolidación de la línea de investigación sobre captura de CO<sub>2</sub> del grupo de la Sección de Ingeniería Química de la UAM.

En primer lugar se propone el estudio desde el punto de vista cinético del proceso de absorción física de CO<sub>2</sub> en LIs puros. Se plantea establecer una metodología para la obtención, mediante medidas gravimétricas, de coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> en LIs de una manera precisa y reproducible, así como abordar el análisis de las principales variables que afectan a la velocidad proceso de absorción física.

En segundo lugar, se considera el empleo de mezclas de LIs como estrategia de mejora en las propiedades de los sistemas para captura de CO<sub>2</sub>. Se plantea un análisis teórico previo, empleando el método COSMO-RS para evaluar el comportamiento termodinámico de un elevado número de sistemas y poder proponer un conjunto de mezclas binarias de LIs con propiedades optimizadas. Los sistemas seleccionados serán evaluados mediante gravimetría con el objetivo de confirmar comportamientos sinérgicos de mezclas en la solubilidad de CO<sub>2</sub>

A continuación se estudia la aplicación de líquidos iónicos encapsulados (ENIL) al proceso de absorción química de CO<sub>2</sub> por parte del LI *1-butil-3-metilimidazolio acetato* ([bmim][acetato]). Se analizará

tanto la capacidad de separación de CO<sub>2</sub> como la velocidad del proceso en el LI puro y el material ENIL, así como la regenerabilidad y estabilidad de los materiales preparados, mediante medidas gravimétricas y en lecho fijo a distintas condiciones de presión y temperatura, con el objetivo de evaluar las ventajas de emplear LIs encapsulados en operaciones de captura de CO<sub>2</sub> por absorción química.

Por último, se realiza el estudio de la absorción química de CO<sub>2</sub> por parte de LIs con aniones apróticos heterocíclicos (AHA), con el objetivo de analizar la termodinámica y cinética del proceso global de absorción mediante gravimetría. Asimismo, se estudian las cinéticas de reacción química y transferencia de materia mediante un análisis in-situ empleando espectroscopia infrarroja. Finalmente se preparan materiales ENIL empleando AHA-LIs, analizando su desempeño en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> y sus ventajas respecto al LI puro, así como el estudio de la reversibilidad del proceso y la regeneración de los materiales.

# **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

---



## 3.1 Materiales

### 3.1.1 Gases

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) empleado en los experimentos han sido suministrados por Praxair, Inc., con una pureza mínima de 99,999%. Además, se dispone de una bala con una mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  con una concentración del 10% en  $\text{CO}_2$  proporcionada por Praxair, Inc.

### 3.1.2 Reactivos

Para la síntesis de las submicrocápsulas de carbón de emplearon los siguientes reactivos: fenol (99%), paraformaldehído (95–100%), tricloruro de aluminio (95–100%), amoníaco (38%), etanol absoluto y ácido fluorhídrico (48%) todos suministrados por Panreac; Tetraetilortosilicato (98%) (TEOS), octadeciltrimetoxisilano (90%) (C18TMS) suministrados por Sigma Aldrich.

### 3.1.3 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos empleados en la presente tesis fueron comprados en distintas casas comerciales, a excepción de aquellos con aniones apróticos heterocíclicos que fueron sintetizados y suministrados por el laboratorio de la Prof. Brennecke de la universidad de Notre Dame (Indiana, EE.UU.). La lista completa se puede encontrar en la **Tabla 3.1**.

Además, se han empleado mezclas de LIs preparadas por pesada directa de las cantidades correspondientes a una concentración molar de 0,50 de los LIs, y almacenadas en un desecador hasta su uso.

**Tabla 3.1: Listado de líquidos iónicos empleados junto con su proveedor, abreviatura empleada en el trabajo y su estructura.**

Líquido Iónico (Proveedor)	Abreviatura	Estructura
1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida (99% IOLiTec)	[emim][NTf <sub>2</sub> ]	
1-octil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida (99% IOLiTec)	[omim][NTf <sub>2</sub> ]	
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (99% IOLiTec)	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	
1-butil-3-metilimidazolio acetato (95% Sigma-Aldrich)	[bmim][Ac]	
1-etil-3-metilimidazolio dicianamida (99% IOLiTec)	[emim][DCN]	
1-butil-4-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida (99% IOLiTec)	[4mbpy][NTf <sub>2</sub> ]	
1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato (99% IOLiTec)	[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	
1-hexil-3-metilimidazolio cloruro (99% IOLiTec)	[hmim][Cl]	
1-metil-3-metilimidazolio metilsulfato (99% IOLiTec)	[mmim][MeSO <sub>4</sub> ]	
1-butil-3-metilimidazolio trifluoroacetato (99% IOLiTec)	[bmim][TFA]	
1-octil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (99% IOLiTec)	[omim][PF <sub>6</sub> ]	
1,3-di-hidroxiimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida (99% IOLiTec)	[(OH) <sub>2</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	
tri-etil, octil fosfonio 2-cianopirrol	[P2228][2-CNPy]	
tri-hexil, tetradecil fosfonio 2-cianopirrol	[P666,14][2-CNPy]	



## 3.2 Ensayos de absorción de CO<sub>2</sub> mediante balanza de suspensión magnética

En el siguiente apartado se describe la instalación experimental y la metodología seguida para la estimación de solubilidades y de difusividades de CO<sub>2</sub> empleando una balanza de suspensión magnética (MSB).

### 3.2.1 Instalación experimental

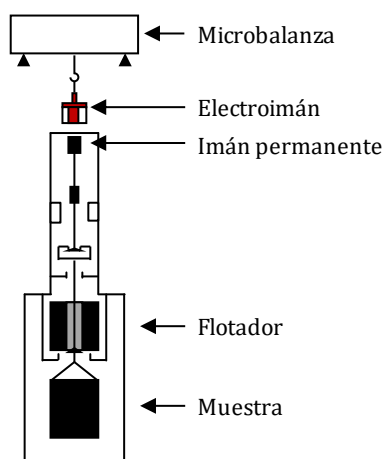
Las medidas se han llevado a cabo mediante una balanza de suspensión magnética modelo ISOSORP GAS LP-flow de Rubotherm (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** Balanza de suspensión magnética ISOSORP GAS LP-flow de Rubotherm.

Este instrumento presenta un intervalo de medida entre 0 y 10 g con una resolución de 0,01 mg, y una reproducibilidad de  $\pm 0,03$  mg. El sistema está acoplado a un baño termostático (Julabo F25-ME) que permite regular la temperatura en el interior de la celda de medida hasta 130°C, donde es registrada con un termopar (Pt100) con una resolución de 0,1°C. La celda de medida está conectada al sistema de control

(Rubotherm Gas-Dosing Unit), el cual es capaz de suministrar un caudal continuo de gas durante la operación (intervalo 25-250 mL/min) y proporciona un control preciso de la presión, siendo capaz de operar en un intervalo desde vacío hasta 30 bar, con una resolución de 0,01 bar. Para el funcionamiento de la microbalanza la muestra está acoplada a un imán permanente, el cual se encuentra suspendido en el interior de la celda mediante un electroimán unido a la balanza. Mediante este mecanismo el peso de la muestra puede ser transmitido desde la celda de medida (que puede estar a alta presión y temperatura) hasta la microbalanza (a presión y temperatura ambiente). Un esquema detallado de la celda de medida se puede encontrar en la **Figura 3.2**.



**Figura 3.2: Esquema de la celda de medida de la MSB**

Adicionalmente, la celda de medida viene equipada con un flotador metálico de dimensiones y masa conocidas, empleado en la determinación de la densidad del gas que se encuentra en el interior del equipo durante las mediciones. Todos los parámetros de interés (caudales de gases, presión, temperatura y masa de la muestra) son controlados y monitorizados en tiempo real por el software MessPro, proporcionado por Rubotherm.

### 3.2.2 Procedimiento experimental para el cálculo de solubilidades de CO<sub>2</sub>

Para calcular la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los LIs o los materiales ENIL es necesario corregir el efecto del empuje que experimenta la muestra por el gas que la rodea, que es proporcional al producto del volumen del sistema y a la densidad del gas. Previo a los ensayos de absorción de CO<sub>2</sub> es necesario realizar un blanco al equipo, acondicionar la muestra y llevar a cabo la medida precisa del volumen y masa de muestra introducidas en el aparato. A continuación, se detallan cada una de estas etapas:

#### *i) Blanco*

En primer lugar, se efectuará un experimento con el sistema sin muestra para determinar de forma precisa la masa ( $m_{sc}$ ) y el volumen ( $V_{sc}$ ) del portamuestras. Para ello, se introduce el portamuestras vacío en el equipo a una temperatura controlada (25°C), y se reduce la presión hasta llegar a vacío, a continuación, la presión se incrementa secuencialmente hasta 20 bar, esperando en cada caso a que se estabilicen las lecturas de presión y masa dentro del equipo y registrando la medida del peso ( $m_{BAL}$ ). De tal manera que el valor de la masa del portamuestras equivale a la lectura del equipo menos el empuje, tal y como se aprecia en la **Ec. 3.1**

$$m_{BAL} = m_{sc} - \rho \cdot V_{sc} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Representando los valores recogidos en el experimento de masa ( $m_{BAL}$ ) y representándolos frente a la densidad del gas ( $\rho$ ) en cada uno de los puntos, proporcionada también por el equipo, obtenemos una línea recta cuya pendiente es el valor del volumen del portamuestras ( $V_{sc}$ ) y su ordenada en el origen su masa ( $m_{sc}$ ).

### ***ii) Acondicionamiento de muestra***

El acondicionamiento de la muestra se lleva a cabo antes de cada ensayo. Esto se realiza para eliminar de la muestra la mayor cantidad de agua y otros compuestos volátiles que tenga disueltos. Para ello se carga la muestra en la balanza (entre 50 y 650 mg) y se sube la temperatura hasta 60°C. Acto seguido se reduce la presión a vacío y se mantiene en estas condiciones hasta que la masa de la muestra permanece estable.

### ***iii) Determinación de masa y volumen de muestra***

Para poder corregir adecuadamente el efecto del empuje que experimenta la muestra es necesario conocer con precisión la masa ( $m_s$ ) y el volumen ( $V_s$ ). Para esto una vez la muestra está completamente acondicionada se realizará un experimento análogo al blanco con un gas inerte (nitrógeno). A la muestra desgasificada se le somete a una serie de incrementos de presión a una temperatura constante, que corresponde con la del experimento de absorción de CO<sub>2</sub> asociado. Representando la masa registrada por el equipo frente a la densidad del gas obtenemos una relación similar a la **Ec. 3.1**, sólo que en este caso se obtienen las magnitudes correspondientes a la suma del portamuestras junto con la muestra (**Ec. 3.2**)

$$m_{BAL} = (m_{SC} + m_s) - \rho \cdot (V_{SC} + V_s) \quad \text{Ec. 3.2}$$

Puesto que  $m_{sc}$  y  $V_{sc}$  son conocidos se obtiene la masa y el volumen que ocupa la muestra. En la **Figura 3.3** se muestra un ejemplo en el que se representa la masa medida por el equipo ( $m_{BAL}$ ) frente a la densidad del gas ( $\rho$ ).

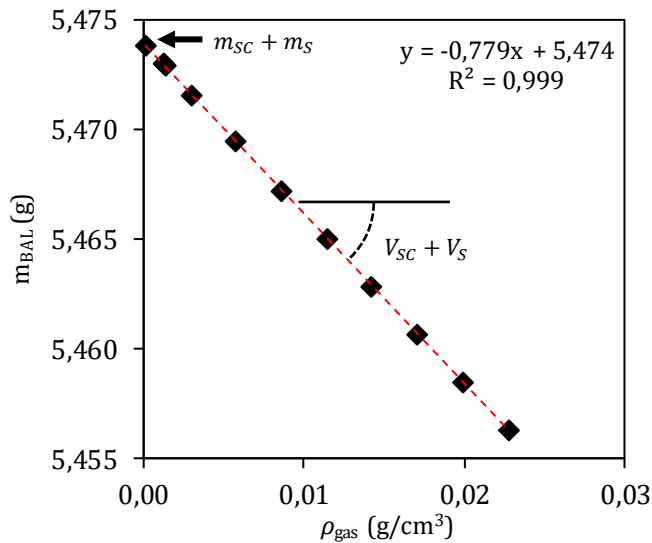


Figura 3.3: Ejemplo de determinación de masa y volumen de la muestra usando el efecto del empuje.

#### iv) Medidas de absorción de $CO_2$

Una vez conocidas con precisión la masa y el volumen que ocupa la muestra se lleva a cabo las medidas de absorción de  $CO_2$ . En primer lugar, se introduce una corriente de nitrógeno en el sistema hasta que las condiciones de presión y temperatura son estables. A continuación, se introduce una corriente de  $CO_2$  (generalmente 100 mL/min) y se incrementa la presión del sistema hasta la deseada manteniendo la temperatura constante, se mantiene una alimentación continua de gas, que permite mantener la presión parcial de  $CO_2$  constante durante todo el ensayo. Se considera que alcanza el equilibrio cuando se observa un cambio en la masa inferior a 0,02 mg/h. Durante todo este tiempo la masa de la muestra es registrada. Una vez terminado el experimento es necesario corregir el valor de masa obtenido con el efecto del empuje, para lo cual se emplea la **Ec. 3.2**, tras esto la masa de  $CO_2$  absorbida ( $m_{CO_2}$ ) es determinada como la diferencia entre la masa medida y la masa

inicial del sistema. Finalmente, para calcular la fracción molar de CO<sub>2</sub> absorbida ( $X_{CO_2}$ ) se emplea la **Ec. 3.3**

$$X_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}/MW_{CO_2}}{m_s/MW_{LI} + m_{CO_2}/MW_{CO_2}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde  $MW_{CO_2}$  y  $MW_{LI}$  son los pesos moleculares del CO<sub>2</sub> y del LI respectivamente.

Después de llevar a cabo el experimento de absorción la muestra es regenerada mediante el mismo procedimiento descrito en el acondicionamiento de la muestra (apartado *ii*).

### **3.2.3 Estimación de difusividades a partir de experimentos gravimétricos de absorción de CO<sub>2</sub>**

Para la estimación de los coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> en el LI se emplea un modelo de transferencia de materia propuesto por Shiflett y Yokozeki para sistemas CO<sub>2</sub>-LI (Shiflett, 2005). Este modelo ha sido aplicado previamente en absorción de gases en aceites lubricantes (Yokozeki, 2002), así como en la absorción de otros solutos en líquidos iónicos (Bedia, 2012; Bedia, 2013; Palomar, 2011a).

Este modelo parte de las siguientes asunciones:

- El gas se disuelve en el líquido a través de un proceso de difusión de una sola dimensión (vertical), no hay dispersión axial.
- El equilibrio termodinámico se establece instantáneamente en la interfaz gas-líquido, alcanzándose la concentración de saturación.
- La concentración de saturación, la temperatura y la presión del sistema son constantes.
- Las propiedades del líquido son constantes durante el experimento.

Teniendo en cuenta estas premisas el proceso absorción puede ser descrito mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde  $C$  es la concentración de gas disuelta a tiempo  $t$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión que se asume constante y  $z$  es la posición vertical que va de  $0$  hasta  $L$  que es la altura de LI en la cubeta. Las condiciones iniciales del sistema establecen que a tiempo inicial ( $t=0$ ), el sistema presenta una concentración homogénea de soluto ( $C_0$ ) que corresponde con la concentración de saturación del segmento anterior en los experimentos de absorción. Y una vez se inicia el experimento la concentración en la superficie ( $z=0$ ) es igual a la de saturación ( $C_s$ ), y no existe difusión a través del fondo de la cubeta ( $\partial C / \partial z = 0$  en  $z=L$ ).

Por otra parte, la medida experimental es de la concentración total de  $\text{CO}_2$  disuelta ( $\bar{C}$ ). Ésta, para un tiempo  $t$ , se puede expresar como:

$$\bar{C} = \frac{1}{L} \int_0^L C dz \quad \text{Ec. 3.5}$$

Combinando las **Ec. 3.4** y **Ec. 3.5** e integrando llegamos a las siguientes expresiones:

$$\bar{C} = C_s \left[ 1 - 2 \left( 1 - \frac{C_0}{C_s} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 \cdot D \cdot t)}{L^2 \lambda_n^2} \right] \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$\lambda_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Aunque la **Ec. 3.6** contiene un sumatorio infinito, en la práctica sólo son necesarios los primeros diez términos. El ajuste de los datos experimentales a esta ecuación se hace mediante regresión no lineal,

obteniendo el valor de difusividad  $D$ . Para el ajuste sólo se emplean los valores situados entre el 10% y el 90% de la curva cinética de absorción. Los puntos iniciales son eliminados para asegurar que las condiciones de presión y temperatura son estables en todos los puntos ajustados. Los puntos finales son eliminados para evitar que la parte plana de la curva de absorción represente un gran peso en el ajuste.

A pesar de que hemos considerado un sistema ideal en el que el CO<sub>2</sub> se encuentra en condiciones de dilución infinita, en la realidad esta concentración es apreciable, sobre todo a presiones altas, por lo que los coeficientes de difusión obtenidos deberán considerarse constantes de difusión “efectivas”.

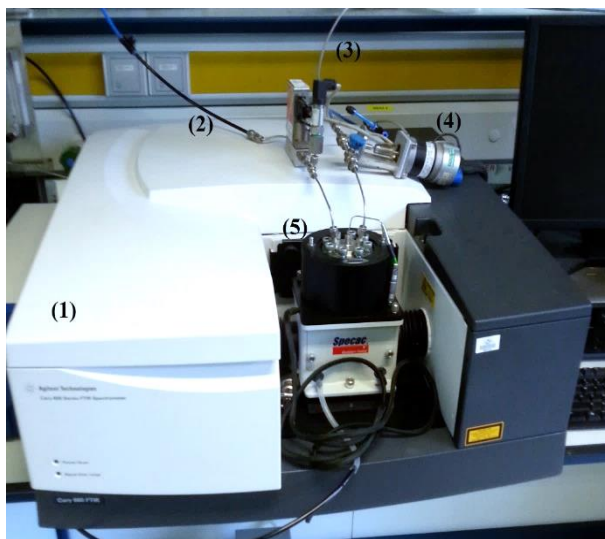


### 3.3 Determinación de absorción de CO<sub>2</sub> mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

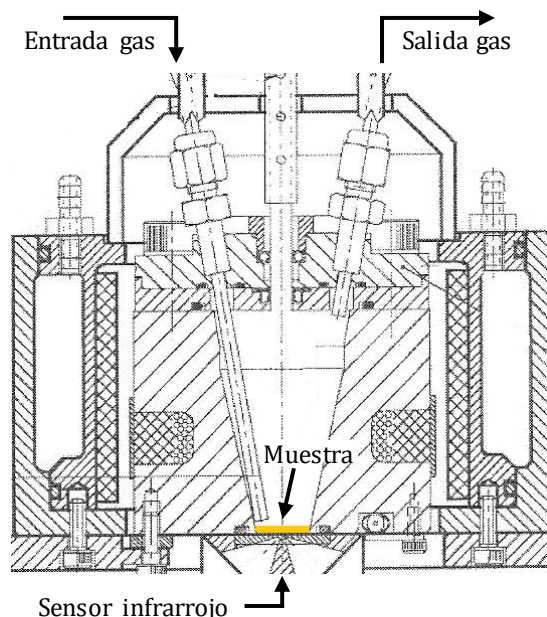
En este apartado se describe tanto la instalación empleada, como la metodología seguida para la determinación de constantes cinéticas de reacción química y coeficientes de transferencia de materia en procesos de absorción química de CO<sub>2</sub> mediante líquidos iónicos. Esta metodología se ha aplicado a LIs con aniones apróticos heterocíclicos (AHA-LIs).

#### 3.3.1 Instalación experimental

El equipo empleado en las medidas es un espectrómetro de Agilent modelo Cary 660 FTIR equipado con una celda de reacción Golden Gate ATR de la casa Specac (Ver **Figura 3.4**).



**Figura 3.4:** Instalación experimental. Espectrómetro FTIR modelo Cary 660 (1), conducto de entrada de gases (2), conducto de salida de gases (3), controladores de presión y caudal (4), reactor Golden-Gate (5).



**Figura 3.5: Esquema del reactor Golden-Gate empleado para las medidas de absorción de CO<sub>2</sub> en AHA-LIs**

Esta celda, que puede verse en la **Figura 3.5**, consiste en un reactor a presión equipado con una camisa calefactora que permite controlar la temperatura hasta 300°C. El fondo del reactor está compuesto por un disco de carburo de tungsteno con un diamante incrustado en el centro a través del cual se efectúan las medidas infrarrojas. La celda tiene un volumen de 200 mL y puede ser presurizada hasta 200 bar. La instalación incluye una entrada de gases equipada con un caudalímetro con un intervalo de medida de 0 a 100 mL/min y un controlador de presión que permite regular la presión en el interior del equipo desde 1 bar hasta 10 bar.

### 3.3.2 Procedimiento experimental

Los experimentos de absorción de CO<sub>2</sub> se llevarán a cabo introduciendo en el reactor una cantidad de muestra previamente desgasificada de 200 mg. A continuación, se utiliza una corriente de 50

mL/min de N<sub>2</sub> hasta que el sistema alcanza la temperatura y la presión de operación deseadas. Cuando el sistema está estable se introduce una corriente continua de CO<sub>2</sub> de 50 mL/min que se mantendrá durante todo el experimento para mantener la presión parcial de CO<sub>2</sub> estable. En este punto se considera el tiempo cero de la reacción. El espectro infrarrojo (IR) del LI se registra cada 2-10 min hasta que las intensidades relativas de las señales permanecen constantes, momento en el cual se considera que el sistema ha alcanzado el equilibrio.

### 3.3.3 Modelo cinético de absorción-reacción

Para poder modelizar este sistema es necesario tener en cuenta no sólo la reacción química que ocurre entre el LI y el CO<sub>2</sub>, sino también la difusión de los componentes a través del medio. Se considera que el LI forma un disco uniforme en el fondo del reactor (diámetro = 12 mm) de profundidad *L*. El CO<sub>2</sub> se absorbe en la interfaz gas-líquido y reacciona con el LI según la siguiente reacción:

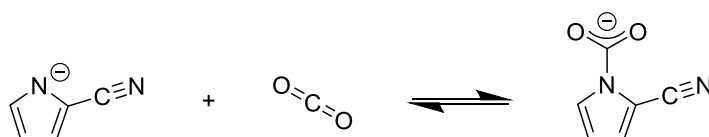


Figura 3.6: Esquema de reacción de 2-cianopirrol con CO<sub>2</sub>

Esta reacción se considera una reacción reversible de primer orden (Gurkan, 2013) en la que el LI reacciona con el CO<sub>2</sub> para formar un complejo (CLI). Si consideramos una reacción de primer orden para cada uno de los componentes, se pueden escribir las siguientes ecuaciones para describir la velocidad de reacción química y el equilibrio químico:

$$r_1 = k_1 \cdot [CO_2] \cdot [LI] \quad \text{Ec. 3.8}$$

$$r_{-1} = -k_{-1} \cdot [CLI] \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde  $k_1$  y  $k_{-1}$  son las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa respectivamente y  $K_{eq}$  la constante de equilibrio de reacción química. De esta manera combinando las ecuaciones anteriores podemos calcular la velocidad de aparición o desaparición de cada uno de los componentes.

$$r_i = k_1 \cdot [CO_2] \cdot [LI] - \frac{k_{-1}}{K_{eq}} \cdot [CLI] \quad \left( \frac{mol}{L \cdot s} \right) \quad \text{Ec. 3.11}$$

Dada la estequiometría de la reacción este término es positivo para los productos (CLI) y de signo contrario para los reactivos (CO<sub>2</sub> y LI).

Simultáneamente a esta reacción química se produce la difusión del CO<sub>2</sub> disuelto y del producto de la reacción a lo largo del sistema. La difusión de los componentes se ha considerado uniforme y sin dispersión axial, en estas condiciones el flujo de cada uno de los componentes puede expresarse de la siguiente manera:

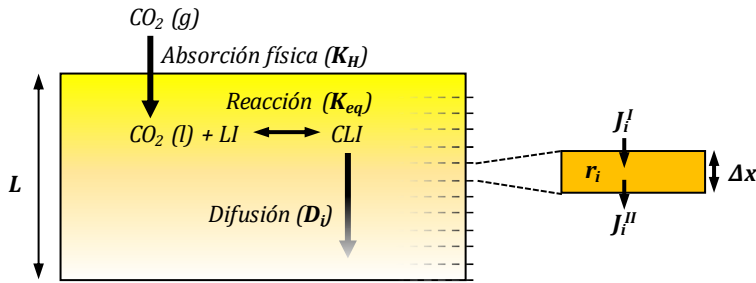
$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad \left( \frac{mol}{m^2 \cdot s} \right) \quad \text{Ec. 3.12}$$

Donde  $J_i$  es el flujo molar de componente  $i$  en el sistema,  $D_i$  el coeficiente de difusión de la especie y  $C_i$  su concentración molar.

En la **Figura 3.7** se muestra un esquema del proceso que tiene lugar en el sistema, en el que se pueden apreciar las tres etapas que tienen lugar:

- 1) La disolución del CO<sub>2</sub> en el medio, que se considerará instantánea y que está gobernada por la constante de Henry del CO<sub>2</sub> en el LI ( $K_H$ ).

- 2) la reacción química reversible entre el  $\text{CO}_2$  y el LI para dar lugar al complejo, cuya extensión la da la constante de equilibrio química ( $K_{eq}$ )
- 3) La difusión de todos estos componentes a través del sistema hasta que llegan al fondo del reactor, donde está situado el detector infrarrojo, y controlada por la difusividad de los distintos componentes ( $D_i$ )



**Figura 3.7: Esquema del proceso de solución-difusión que tiene lugar en el equipo**

Como se ha mencionado, el LI se considera como una delgada lámina de LI de profundidad  $L$  (aprox. 2 mm para las cantidades de muestra empleadas) sobre una superficie circular de 12 mm de diámetro.

Si dividimos la altura  $L$  en infinitos segmentos y efectuamos un balance de materia a cada uno de ellos, podemos expresar la variación en el número de moles según la siguiente ecuación.

$$\frac{dn_i}{dt} = J_i^I \cdot A - J_i^{II} \cdot A + r_i \cdot dV \quad \left( \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \quad \text{Ec. 3.13}$$

Donde  $n_i$  representan los moles de componente  $i$ ,  $J_i^I$  y  $J_i^{II}$  los flujos molares de cada componente hacia los segmentos anterior y posterior respectivamente,  $A$  es la superficie de contacto entre los segmentos,  $r_i$  es la velocidad desaparición o desaparición de los componentes debido a la reacción química y  $V$  es el volumen del segmento.

Sustituyendo en la **Ec. 3.13** la **Ec. 3.12**:

$$\frac{dn_i}{dt} = \left( -D_i \cdot \frac{dC_i^I}{dx} \right) \cdot A - \left( -D_i \cdot \frac{dC_i^{II}}{dx} \right) \cdot A + r_i \cdot dV \quad \left( \frac{mol}{s} \right) \quad \text{Ec. 3.14}$$

Si en lugar de un número infinito de elementos, consideramos ahora un número finito de incrementos suficientemente pequeños ( $\Delta x$ ) para intervalos de tiempo reducidos ( $\Delta t$ ), la ecuación puede ser reescrita (**Ec. 3.15**).

$$\frac{n_{(t+\Delta t, x)} - n_{(t, x)}}{\Delta t} = \left( -D_i \cdot \frac{(C_{i(t, x)} - C_{i(t, x-1)})}{\Delta x} \right) \cdot A - \left( -D_i \cdot \frac{(C_{i(t, x+1)} - C_{i(t, x)})}{\Delta x} \right) \cdot A + r_{i(t, x)} \cdot V \quad \left( \frac{mol}{s} \right) \quad \text{Ec. 3.15}$$

Sabiendo que el volumen de cada segmento es igual al área por la altura del segmento ( $V=A \cdot \Delta x$ ) y reorganizando:

$$C_{i(t+\Delta t, x)} = C_{i(t, x)} + \left[ \left( \frac{-D_i}{\Delta x^2} \cdot (C_{i(t, x)} - C_{i(t, x-1)}) \right) - \left( \frac{-D_i}{\Delta x^2} \cdot (C_{i(t, x+1)} - C_{i(t, x)}) \right) + r_{i(t, x)} \right] \cdot \Delta t \quad \left( \frac{mol}{L \cdot s} \right) \quad \text{Ec. 3.16}$$

Adaptando el término de generación ( $r_i$ ) de cada componente de la **Ec. 3.11**

$$r_{i(t, x)} = k_1 \cdot [CO_2]_{(t, x)} \cdot [LI]_{(t, x)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(t, x)} \quad \left( \frac{mol}{L \cdot s} \right) \quad \text{Ec. 3.17}$$

Para la resolución del sistema es necesario tener en cuenta, además, que la concentración de CO<sub>2</sub> en el primer segmento corresponde a la concentración de equilibrio ( $[CO_2]_{eq}$ ) predicha por la constante de Henry.

$$\begin{aligned} [CO_2] &= 0 & t &= 0, x > 0 \\ [CO_2] &= [CO_2]_{eq} & t &> 0, x = 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. 3.18}$$

Existen limitaciones geométricas que impiden que exista flujo de componente fuera de los límites del sistema.

$$J_i^I = 0 \quad x = 0$$

**Ec. 3.19**

$$J_i^{II} = 0 \quad x = L$$

El desarrollo de estas expresiones para todos los componentes del sistema permite calcular iterativamente, a partir de unas condiciones dadas, la evolución en el tiempo de los perfiles de concentración de cada una de las especies.

En la **Tabla 3.2** se puede encontrar el desarrollo completo de la **Ec. 3.16** para cada uno de los componentes y cada una de las regiones del sistema, aplicando las restricciones arriba descritas.

Para la resolución del sistema, se ha considerado además que las difusividades son constantes a lo largo del experimento y que las correspondientes al LI y el producto de reacción son equivalentes. Esta suposición se hace en base a la similitud de ambos compuestos y a que la viscosidad del LI es muy similar a la de los productos de reacción (Seo, 2014b).

Finalmente, se ha escogido un valor para  $\Delta x$  de  $L/20$  y para los incrementos de tiempo es necesario que se cumpla la relación recogida en la **Ec. 3.20**, ya que está demostrado en bibliografía que valores superiores para esta relación producen inestabilidades matemáticas en la resolución de este tipo de sistemas (Crank, 1975).

$$\frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} < 0,5$$

**Ec. 3.20**

Tabla 3.2: Modelo matemático de difusión de CO<sub>2</sub> con reacción química en el LI, para cada uno de los componentes y zonas del sistema

$x = 0$	$[CO_2]_{(c,0)} = [CO_2]_{eq}$
$0 < x < L$	$[CO_2]_{(c+\Delta c, x)} = [CO_2]_{(c, x)} + \left[ \frac{-D_{CO_2}}{\Delta x^2} ([CO_2]_{(c, x)} - [CO_2]_{(c, x-1)}) - \frac{-D_{CO_2}}{\Delta x^2} ([CO_2]_{(c, x+1)} - [CO_2]_{(c, x)}) - \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, x)} \cdot [LI]_{(c, x)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, x)} \right) \right] \cdot \Delta t$
$x = L$	$[CO_2]_{(c+\Delta c, L)} = [CO_2]_{(c, L)} + \left[ \frac{-D_{CO_2}}{\Delta x^2} ([CO_2]_{(c, L)} - [CO_2]_{(c, L-1)}) - \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, L)} \cdot [LI]_{(c, L)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, L)} \right) \right] \cdot \Delta t$
$x = 0$	$[LI]_{(c+\Delta c, 0)} = [LI]_{(c, 0)} + \left[ \frac{-D_{LI}}{\Delta x^2} ([LI]_{(c, 1)} - [LI]_{(c, 0)}) - \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, 0)} \cdot [LI]_{(c, 0)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, 0)} \right) \right] \cdot \Delta t$
$0 < x < L$	$[LI]_{(c+\Delta c, x)} = [LI]_{(c, x)} + \left[ \frac{-D_{LI}}{\Delta x^2} ([LI]_{(c, x)} - [LI]_{(c, x-1)}) - \frac{-D_{LI}}{\Delta x^2} ([LI]_{(c, x+1)} - [LI]_{(c, x)}) - \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, x)} \cdot [LI]_{(c, x)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, x)} \right) \right] \cdot \Delta t$
$x = L$	$[LI]_{(c+\Delta c, L)} = [LI]_{(c, L)} + \left[ \frac{-D_{LI}}{\Delta x^2} ([LI]_{(c, L)} - [LI]_{(c, L-1)}) - \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, L)} \cdot [LI]_{(c, L)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, L)} \right) \right] \cdot \Delta t$
$x = 0$	$[CLI]_{(c+\Delta c, 0)} = [CLI]_{(c, 0)} + \left[ \frac{-D_{CLI}}{\Delta x^2} ([CLI]_{(c, 1)} - [CLI]_{(c, 0)}) + \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, 0)} \cdot [LI]_{(c, 0)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, 0)} \right) \right] \cdot \Delta t$
$0 < x < L$	$[CLI]_{(c+\Delta c, x)} = [CLI]_{(c, x)} + \left[ \frac{-D_{CLI}}{\Delta x^2} ([CLI]_{(c, x)} - [CLI]_{(c, x-1)}) - \frac{-D_{CLI}}{\Delta x^2} ([CLI]_{(c, x+1)} - [CLI]_{(c, x)}) + \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, x)} \cdot [LI]_{(c, x)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, x)} \right) \right] \cdot \Delta t$
$x = L$	$[CLI]_{(c+\Delta c, L)} = [CLI]_{(c, L)} + \left[ \frac{-D_{CLI}}{\Delta x^2} ([CLI]_{(c, L)} - [CLI]_{(c, L-1)}) + \left( k_1 \cdot [CO_2]_{(c, L)} \cdot [LI]_{(c, L)} - \frac{k_1}{K_{eq}} \cdot [CLI]_{(c, L)} \right) \right] \cdot \Delta t$

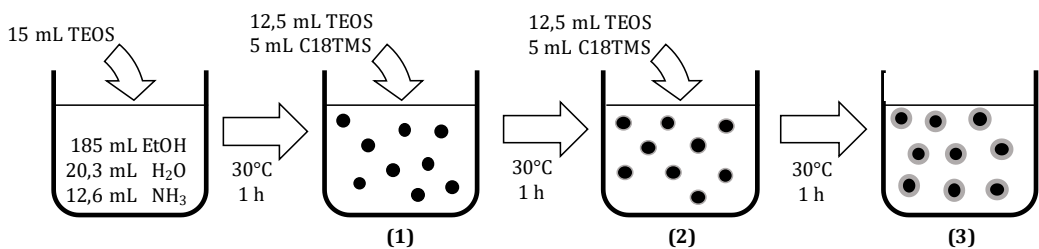


### 3.4 Preparación y caracterización de materiales ENIL

Los líquidos iónicos encapsulados o materiales ENIL consisten en la discretización de los LIs en forma de submicrogotas en un soporte sólido con el objetivo de aumentar el área de contacto gas-líquido del sistema. En este apartado se abordará la preparación de los materiales ENIL, incluyendo tanto la síntesis del soporte como la posterior encapsulación de los LIs, además de las técnicas de caracterización empleadas en los mismos.

#### 3.4.1 Síntesis de submicrocápsulas de carbón

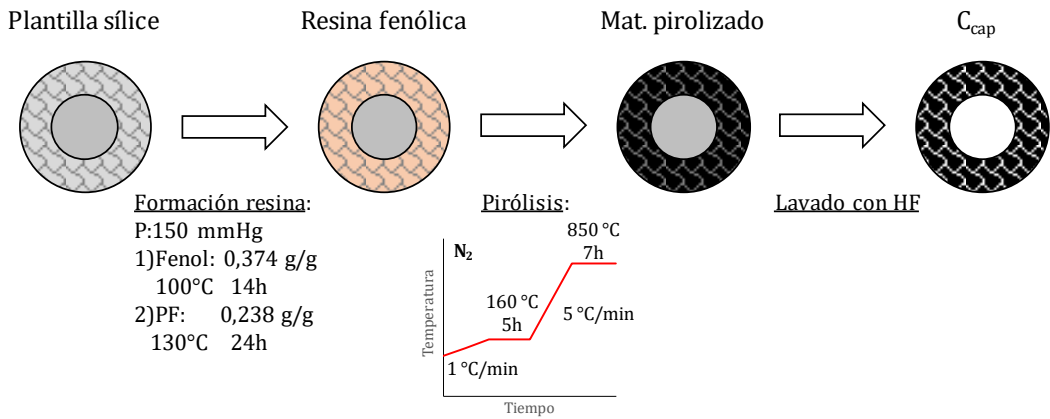
El soporte está constituido por submicrocápsulas que presentan un núcleo hueco y una carcasa de carbón mesoporosa. La preparación de las submicrocápsulas de carbón ( $C_{cap}$ ) se llevará a cabo a partir de una plantilla de sílice formada por un núcleo sólido rodeado de una corteza mesoporosa (Alonso-Morales, 2013; Palomar, 2012). La síntesis de la plantilla (**Figura 3.8**) se efectúa en base al procedimiento propuesto por Büchel (Büchel, 1998) y modificado por Alonso-Morales et al. (Alonso-Morales, 2013). En primer lugar, se utiliza tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice para formar los núcleos sólidos de sílice empleando el método de Stöber (Stöber, 1968).



**Figura 3.8:** Esquema de la síntesis de la plantilla de sílice. 1) Formación del núcleo, 2) formación de la carcasa porosa, 3) refuerzo de la carcasa porosa.

En este procedimiento se añaden 15 mL de TEOS a una solución previamente preparada formada por 185 mL de etanol 12,6 mL de amoníaco (20% vol.) y 20,3 mL de agua desionizada. Esta mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante una hora para formar una solución coloidal de los núcleos de las esferas. A continuación, para formar la carcasa porosa se añade una mezcla de TEOS (12,5 mL) y octadeciltrimetoxisilano (C18TMS) (5 mL) que actúa como agente porogénico. Esta disolución se mantiene en agitación a 30°C durante una hora. Tras esta hora, se vuelven a añadir las mismas cantidades de TEOS/C18TMS para producir una carcasa de un mayor grosor y así aumentar la resistencia mecánica del soporte. Tras una hora de reacción adicional el material resultante es filtrado y lavado y se calcina a 550°C durante 6 h en presencia de aire para eliminar el agente porogénico. Finalmente, con el objetivo de incluir aluminio en su estructura, se impregnan las esferas de sílice con una disolución de 0,27 g de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en 0,3 mL de agua por gramo de material. Este aluminio es necesario, ya que actuará como centro catalítico en pasos posteriores de la síntesis del precursor de carbón que tendrá lugar en el interior de los poros de la sílice. Tras la impregnación el material es secado y posteriormente calcinado a 550°C durante 5 h.

Para la formación de la estructura que forma las C<sub>cap</sub> se emplea como precursor carbonoso una resina de fenol-formaldehído sintetizada en los poros de la plantilla. En la **Figura 3.9** aparece un esquema del proceso empleado en la preparación.



**Figura 3.9: Síntesis de C<sub>cap</sub> a partir de la plantilla de sílice**

En primer lugar, se mezcla la plantilla de sílice previamente preparada con 0,374 g de fenol por gramo de material. Esta mezcla se introduce en un equipo rotavapor donde se incrementa la temperatura hasta 100°C y se disminuye la presión a 150 mmHg durante 14h, de tal manera que el fenol se incorpore a la estructura porosa del material. Acto seguido se añade paraformaldehído (PF) al sistema (0,238 g por gramo de material) y se incrementa la temperatura a 130°C durante 24h. Una vez formada la resina fenólica en el interior de la estructura porosa del material, se introduce en un horno vertical de cuarzo y se calienta a 1°C/min hasta 160°C y se mantiene durante 5h en atmósfera inerte de nitrógeno para llevar a cabo el curado de la resina. Acto seguido, la temperatura se incrementa hasta 850°C a 5°C/min y se mantiene durante 7h. El material resultante se lava empleando ácido fluorhídrico para eliminar la plantilla de sílice y se filtra lavando con agua desionizada hasta que alcanza pH 7 para eliminar los restos de ácido.

### 3.4.2 Preparación de materiales ENIL

Los materiales ENIL empleados han sido preparados mediante impregnación a humedad incipiente. Para ello, se pesan las cantidades necesarias de  $C_{cap}$  y de LI según el porcentaje requerido de LI (generalmente 70% en peso de LI). Una vez pesado el LI es disuelto en una pequeña cantidad de acetona para reducir su viscosidad y añadido gota a gota sobre el material carbonoso, asegurándose que queda repartido por toda la superficie. Por último, la acetona es evaporada a una temperatura de 60°C a vacío.

### 3.4.3 Caracterización de materiales ENIL

Tanto el soporte como los ENIL se han caracterizado mediante distintas técnicas experimentales, a continuación, se describen brevemente cada una de ellas.

#### *ii) Microscopia electrónica de transmisión y barrido*

Se llevaron a cabo ensayos de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para estudiar la morfología y microestructura de los materiales. Los ensayos de SEM se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un equipo Hitachi S-3000N. Las micrografías de TEM se obtuvieron en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid empleando un microscopio Philips 420 JEM-200 FX.

#### *ii) Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K*

Se llevaron a cabo isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para estudiar la estructura porosa de los materiales. Estas medidas se llevaron a cabo en un equipo de Micrometrics modelo Tristar II 3020.

Las muestras son previamente desgasificadas a 100°C y presión inferior a 10<sup>-3</sup> Pa. Una vez obtenidas las isotermas se emplea la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, más conocida como ecuación B.E.T. (**Ec. 3.21**) para determinar el área superficial ( $A_{BET}$ ).

$$\frac{1}{v} \frac{p/p^0}{1 - p/p^0} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{p}{p^0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad \text{Ec. 3.21}$$

Donde  $v$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $p$ ,  $p^0$  es la presión de saturación del adsorbato (nitrógeno en este caso),  $v_m$  es el volumen que ocupa la monocapa de gas adsorbido y  $c$  es la constante BET, que relaciona los calores de adsorción de la primera capa con el de las siguientes. La relación lineal indicada en la ecuación solo se mantiene en el intervalo de presiones  $p/p^0$  entre 0,05 y 0,35. A partir de una regresión lineal de los datos experimentales a la **Ec. 3.21** en esta zona se pueden obtener los valores de  $v_m$  y  $c$  a empleando los valores de la pendiente ( $A$ ) y la ordenada en el origen ( $B$ ) del ajuste.

$$v_m = \frac{1}{A + B} \quad \text{Ec. 3.22}$$

$$c = 1 + \frac{A}{B} \quad \text{Ec. 3.23}$$

Finalmente se pueden obtener la superficie total del material ( $A_{total}$ ) y el área BET ( $A_{BET}$ ) a partir de las siguientes ecuaciones:

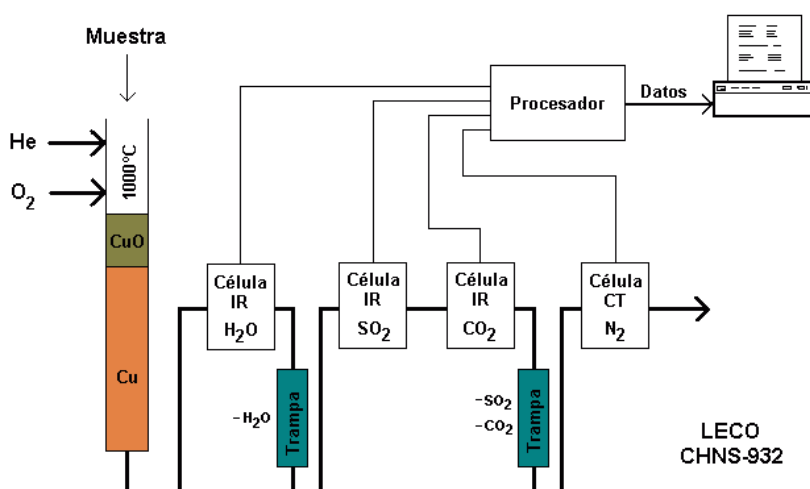
$$A_{total} = \frac{v_m N_A S}{V_M} \quad \text{Ec. 3.24}$$

$$A_{BET} = \frac{A_{total}}{m} \quad \text{Ec. 3.25}$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $s$  corresponde con la sección transversal de la molécula adsorbato,  $V_M$  es su volumen molecular y  $m$  es la masa de adsorbente empleada en el experimento.

### iii) *Análisis Elemental*

La composición química de las muestras (contenido en C, H y N) fue evaluada mediante ensayos de análisis elemental realizados en el SIdI en un equipo de microanálisis elemental LECO CHNS-932 (**Figura 3.10**). El método analítico se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas ( $T=950-1100^{\circ}\text{C}$ , atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos en gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ ) y conseguir una determinación cuantitativa. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador (He) a través de un horno de reducción donde  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  son transformados a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$  respectivamente. Los gases después se hacen pasar por una serie de trampas y detectores IR donde se cuantifican los diferentes productos de la combustión una vez eliminados el resto de los gases.



**Figura 3.10:** Esquema de funcionamiento de un analizador elemental LECO CHNS-932 Fuente: Servicio de microanálisis elemental de la universidad de Burgos.

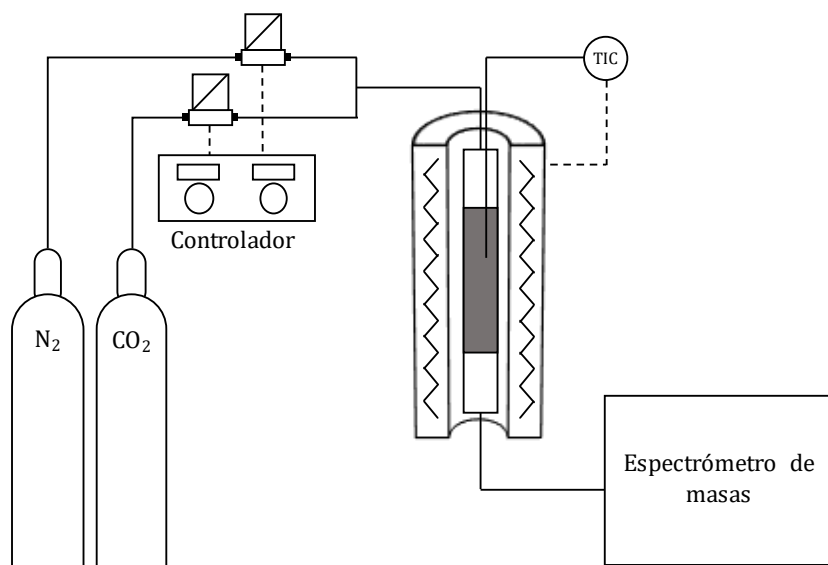
***iv) Estabilidad térmica***

Los ensayos de estabilidad térmica de LIs y ENILs se llevaron a cabo mediante análisis termo gravimétrico. Estos experimentos se realizaron en una balanza de Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851e. Para ello se sometió a las muestras a un calentamiento en el intervalo de 30°C a 900°C con una rampa de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Este tipo de ensayos también permiten evaluar el contenido de LI en el material ENIL a partir de la masa residual al termino del ensayo debido a la alta estabilidad térmica del soporte carbonoso.

## 3.5 Estudio de la captura de CO<sub>2</sub> mediante sistemas ENIL en columna de lecho fijo

### 3.5.1 Instalación experimental I

La **instalación I** ha sido empleada para realizar los ensayos correspondientes a los materiales ENIL preparados con [bmim][acetato]. Está compuesta por un lecho fijo de cuarzo (diámetro interno de 4 mm) situado dentro de un horno con control de temperatura ( $T_{\text{amb}} - 200^{\circ}\text{C}$ ). A la entrada del lecho están situados dos caudalímetros para el control de los caudales los gases de entrada con un intervalo de 10-100 mL/min, alimentados por N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> respectivamente. La salida del lecho está conectada a un espectrómetro de masas (OmniStar/ThermoStar), que permite monitorizar en tiempo real la composición de la corriente que abandona el lecho. En la **Figura 3.11** se puede apreciar un esquema de la instalación empleada.

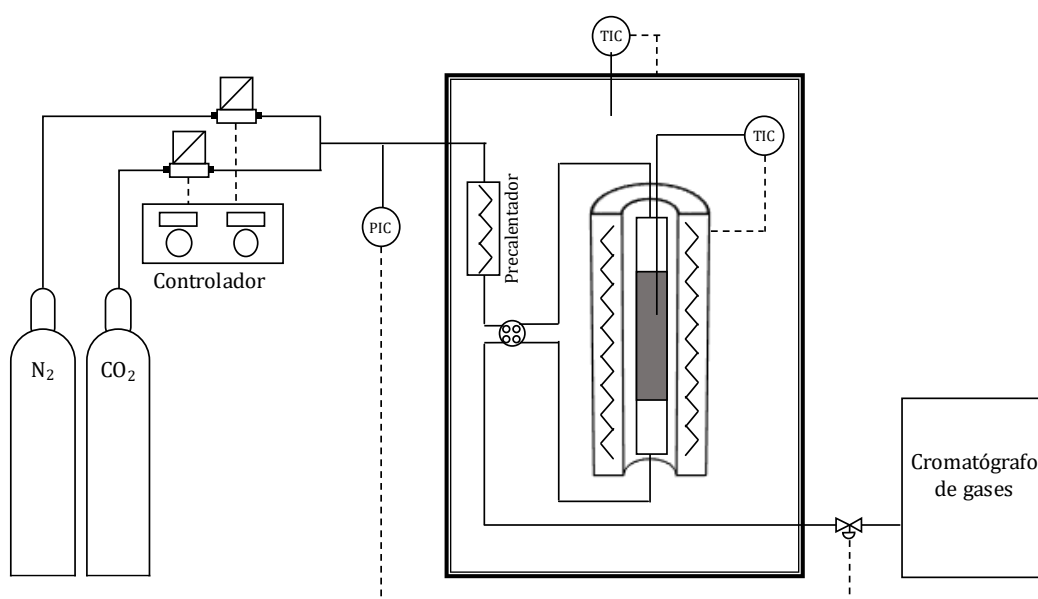


**Figura 3.11:** Esquema de la instalación I de lecho fijo acoplada a un espectrómetro de masas para la captura de CO<sub>2</sub>



### 3.5.2 Instalación experimental II

En el caso de los materiales ENIL preparados con líquidos iónicos funcionalizados con aniones apróticos heterocíclicos ([P666,14][2-CNPyr] y [P2228][2-CNPyr]), los ensayos de sorción se han realizado en un sistema de reacción suministrado por la casa PID Eng&Tech acoplado a un cromatógrafo de gases. Un esquema de la instalación empleada en los experimentos puede verse en la **Figura 3.12**.



**Figura 3.12: Representación esquemática de la instalación de lecho fijo acoplada a un cromatógrafo de gases para la captura de CO<sub>2</sub>**

El sistema consiste en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (diámetro interno 4 mm) dentro de un horno que permite el control de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 200°C, además el sistema está equipado con una válvula de cuatro vías que permite efectuar “bypass” al reactor. El equipo cuenta también con un precalentador que permite calentar la corriente gaseosa de entrada al reactor. Todos estos elementos están situados en el interior de una caja

calefactada. El sistema incluye un controlador de presión que permite regular la presión en el interior del equipo desde presión atmosférica, hasta 20 bar. Por último, el sistema de alimentación de gases permite un control preciso de los caudales en el intervalo de 1 a 100 mL/min. Todo se acompaña de un sistema de monitorización y control por ordenador.

A la salida del equipo se encuentra situado un cromatógrafo de gases Agilent 7820A equipado con una columna Agilent PoraPlot U acoplado a un detector TCD que permite calcular la concentración de CO<sub>2</sub> presente en la corriente de salida.

### 3.5.3 Metodología

Para llevar a cabo los experimentos de captura de CO<sub>2</sub> se introduce en el lecho una muestra de material ENIL previamente desgasificada a 60°C y vacío durante la noche anterior. En primer lugar, se lleva la muestra a la temperatura de operación utilizando una corriente de 20 mL/min. Una vez en las condiciones de operación, se introduce una corriente compuesta por una mezcla CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con un 15% en moles del primero. El caudal de esta corriente es de 50 mL/min en el caso de la **instalación I** y de 10 mL/min en el caso de la **instalación II**. La corriente que abandona el lecho es analizada con un espectrómetro de masas o un cromatógrafo de gases según la instalación empleada para calcular la correspondiente concentración de CO<sub>2</sub> y obtener la curva de ruptura del adsorbente en las condiciones dadas.

Tras cada experimento el material es regenerado introduciendo una corriente de N<sub>2</sub> y elevando la temperatura hasta 60°C durante al menos 1 h.

Una vez obtenidas las curvas de ruptura de los distintos materiales, la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) se puede calcular empleando la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{Q}{m} \int_0^{t_s} (C_0 - C) dt \quad \text{Ec. 3.26}$$

Donde  $Q$  es el caudal de la corriente de entrada,  $m$  es la masa de ENIL introducida,  $t_s$  es el tiempo de saturación y  $C$  y  $C_0$  corresponden con las concentraciones de salida y entrada respectivamente. El tiempo de rotura ( $t_b$ ) se ha definido como el tiempo para el cual la concentración de salida alcanza un valor del 5% de la concentración de entrada. La longitud de la zona de transferencia de materia ( $h_{ZTM}$ ) se ha estimado a partir de las curvas de rotura como:

$$h_{ZTM} = \frac{(t_{0,95} - t_b)}{t_{0,95}} h \quad \text{Ec. 3.27}$$

Donde  $h$  es la altura de lecho utilizada en los experimentos y  $t_{0,95}$  es el tiempo al cual la concentración de salida alcanza el 95% de la concentración inicial. Por último, se ha calculado la fracción de lecho aprovechado ( $f$ ) a partir de  $h_{ZTM}$  empleando la siguiente expresión:

$$f = 1 - \frac{0,5 h_{ZTM}}{h} \quad \text{Ec. 3.28}$$

## 3.6 Métodos computacionales

En este apartado se explicará la metodología empleada para llevar a cabo los cálculos COSMO-RS. Algo a tener en cuenta cuando se emplea COSMO-RS para el cálculo de propiedades en LIs es el modelo molecular utilizado. Podemos encontrar dos opciones, describir el LI como un par de iones solitarios al que se denominará modelo C+A, u optar por describir el LI como un par iónico, modelo CA.

La mayoría de estudios encontrados en bibliografía utilizan el modelo C+A por ser computacionalmente más sencillo. Sin embargo, se ha encontrado que para el caso particular de la absorción de CO<sub>2</sub> el modelo de par iónico ofrece mejores estimaciones en los valores de solubilidad (Palomar, 2011b).

### 3.6.1 Optimización de la estructura de la geometría molecular

El primer paso a seguir para la aplicación de esta metodología es la optimización de las geometrías moleculares de las distintas moléculas, en el caso del modelo CA esta optimización se llevará a cabo sobre el par anión-catión. Este cálculo se ha realizado con el software Gaussian 09 empleando un nivel de cálculo B3LYP/6-31++G\*\*. A las moléculas resultantes se les ha efectuado además un cálculo de frecuencias vibracionales para confirmar la existencia de un mínimo de energía.

### 3.6.2 Cálculos COSMO

Una vez la geometría molecular está optimizada, se emplea Gaussian09 para aplicar el método de solvatación COSMO con un nivel de cálculo BVP86/TZVP/DGA1. Este cálculo produce como resultado la superficie de distribución de la carga polarizada o  $\sigma$ -Surface sobre la molécula. Toda esta información queda recogida en un archivo con

extensión .cosmo que servirá como entrada para el software COSMOtherm

### 3.6.3 Cálculos COSMO-RS

En un último paso, los ficheros generados se emplean como entrada en el programa COSMOthermX versión C30.1201 mediante el cual se realizarán todos los cálculos necesarios empleando la parametrización BP\_TZVP\_C30\_1201.

En primer lugar, se han llevado a cabo cálculos de la constante de Henry del CO<sub>2</sub> a 25°C en una serie de LIs empleando la presión de vapor calculada por COSMO-R.

Se ha obtenido el coeficiente de actividad de mezclas binarias de LIs, así como los valores de entalpías de exceso sus diversas contribuciones a partir de un cálculo de equilibrio LL

Finalmente, se ha calculado la constante de Henry del CO<sub>2</sub> en las mezclas binarias de LIs a distintas composiciones, empleando dos LIs como referencia ([emim][NTf<sub>2</sub>] y [emim][EtSO<sub>4</sub>]), junto con los coeficientes de actividad de cada uno de los componentes en la mezcla ternaria resultante.



## **4. ABSORCIÓN FÍSICA DE** **CO<sub>2</sub> EN LIS PUROS**



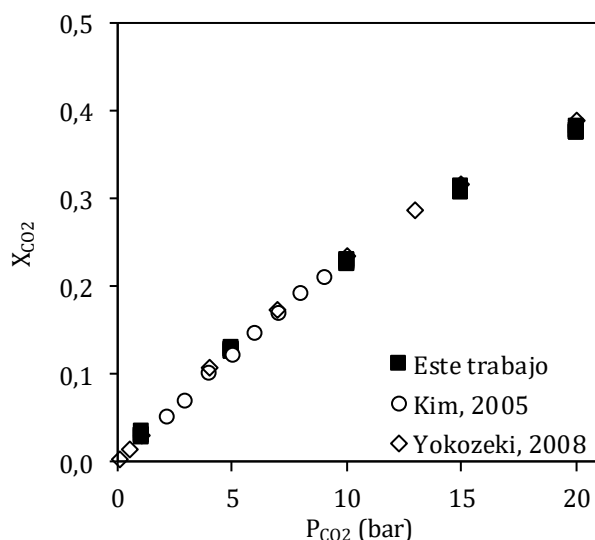


El principal objetivo de este capítulo es el análisis de la absorción física de CO<sub>2</sub> en líquidos iónicos puros desde el punto de vista de la cinética del proceso. Para ello es necesario el desarrollo y puesta a punto de un método gravimétrico que permita obtener de manera fiable los parámetros cinéticos fundamentales de la operación, como son los coeficientes de difusión. Esta propuesta viene motivada por la escasez y dispersión en los datos cinéticos de la absorción de CO<sub>2</sub> en LIs. En la bibliografía existe una amplia variedad de técnicas de diversa naturaleza para la obtención de parámetros cinéticos. Shiflett y Yokozeki presentan coeficientes de difusión calculados con un modelo de difusión simple empleando técnicas gravimétricas (Shiflett, 2005). Chen *et al.*, también por gravimetría, definen parámetros cinéticos empíricos a partir de las curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> en LIs (Chen, 2011). En cuanto a técnicas no gravimétricas, existen varias aproximaciones: aproximación de volumen semi-infinito (*“semi-infinite volume approach”*) (Camper, 2006), medida del tiempo de retraso (*“lag-time technique”*) (Morgan, 2005), absorción en una fina capa de LI (*“transient thin-liquid”*) (Hou, 2007; Moganty, 2010), medidas *“in situ”* de FTIR (Kortenbruck, 2012) o medidas de alta presión con un muelle de cuarzo (*“quartz spring method”*) (Gong, 2013).

En este trabajo se han seleccionado distintos LIs ampliamente estudiados en bibliografía para la absorción de CO<sub>2</sub>: [emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>]. En primer lugar, se ha efectuado un breve análisis del comportamiento termodinámico del sistema en base a las isothermas de equilibrio, para continuar con un análisis en profundidad de la cinética de absorción de CO<sub>2</sub> en los LIs, así como la discusión y puesta a punto de un método para la estimación de coeficientes de difusividad de CO<sub>2</sub> en líquidos iónicos empleando técnicas gravimétricas.

## 4.1 Determinación experimental de datos de equilibrio

En primer lugar y con el objetivo de comprobar la reproducibilidad y precisión del método empleado se llevó a cabo la obtención de las isotermas de absorción del LI [emim][NTf<sub>2</sub>]. Los datos de equilibrio se determinaron empleando una balanza de suspensión magnética (MSB) según la metodología descrita en la **sección 3.2** (pág. 53) a unas presiones parciales de CO<sub>2</sub> de 1, 5, 10, 15 y 20 bar y una temperatura de 25°C. Los experimentos se realizaron repetidas veces empleando diferentes masas de absorbente (50, 150, 250, 350, 500 y 650 mg), ya que éste es un parámetro clave que afecta a la resolución de la medida. En la **Figura 4.1** se recogen los datos obtenidos junto con datos disponibles en bibliografía (Kim, 2005; Yokozeki, 2008). Se puede observar como los datos obtenidos coinciden con los publicados previamente por otros autores, validando las medidas obtenidas.

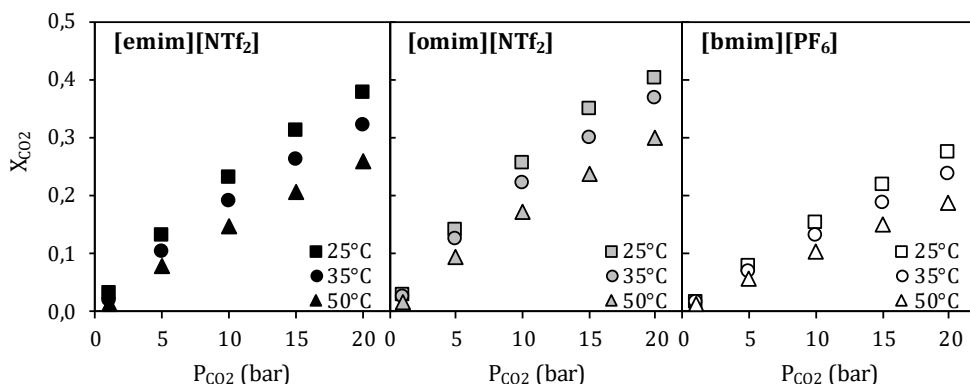


**Figura 4.1:** Isoterma de absorción de equilibrio de CO<sub>2</sub> en [emim][NTf<sub>2</sub>] empleando distintas masas de LI (50 a 650 mg) a 25°C y su comparativa con datos bibliográficos.

Además, la superposición de todos los puntos experimentales para las distintas masas de absorbente (6 puntos a cada presión parcial de CO<sub>2</sub>) indican una gran reproducibilidad en el método de medida, incluso para masas reducidas de muestra (50 mg), obteniéndose una desviación promedio en los datos experimentales inferior al 1%.

#### 4.1.1 Influencia de la presión y la temperatura

Una vez comprobada la fiabilidad del método gravimétrico para la obtención de datos de equilibrio gas-líquido, se llevaron a cabo las medidas de las isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> para tres LIs distintos: [emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>]. Los diversos LIs han sido evaluados a distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub> (1, 5, 10, 15 y 20 bar) y tres temperaturas distintas (25, 35 y 50°C). Empleando una masa de absorbente de 500 mg. En la **Figura 4.2** se pueden encontrar los resultados obtenidos.



**Figura 4.2:** Isotermas de equilibrio de absorción de CO<sub>2</sub> en [emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] a 25, 35 y 50°C.

Los sistemas estudiados exhiben el comportamiento típico de una operación de absorción física, donde la solubilidad del CO<sub>2</sub> aumenta al aumentar la presión parcial de este en la fase gas, y disminuye al aumentar la temperatura de operación. Las solubilidades alcanzadas son

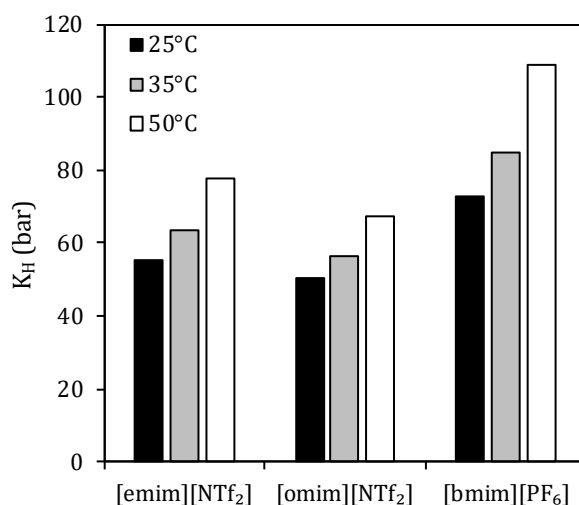
cercanas a 0,4 molar de CO<sub>2</sub> para una presión de 20 bar y una temperatura de 25°C. Todos los valores numéricos obtenidos pueden encontrarse en el **Anexo A**.

#### 4.1.2 Influencia del líquido iónico seleccionado

La constante de Henry ( $K_H$ ) es uno de los parámetros más útiles para evaluar la solubilidad de un gas en un disolvente, esta generalmente se usa en sistemas diluidos y se puede obtener a partir de la siguiente expresión:

$$K_H = \lim_{x_{CO_2} \rightarrow 0} \left( \frac{P_{CO_2}}{X_{CO_2}} \right) \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde  $P_{CO_2}$  es la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el equilibrio y  $X_{CO_2}$  la correspondiente cantidad de CO<sub>2</sub> disuelta. De esta manera la constante de Henry puede ser obtenida a partir de la pendiente de un ajuste lineal en la zona de bajas presiones de los datos experimentales. Los datos obtenidos se pueden encontrar en la **Figura 4.3**.



**Figura 4.3:** Constantes de Henry de CO<sub>2</sub> en [emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] a 25, 35 y 50°C.

Se observa como la mayor solubilidad se obtiene para el [omim][NTf<sub>2</sub>] (recordar que una constante de Henry mayor, indica solubilidades menores). En cuanto a la influencia que la selección del anión y el catión tienen sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub>, es el anión quien gobierna claramente el proceso, siendo la solubilidad del [NTf<sub>2</sub>], un anión mucho más voluminoso, mayor que la del [PF<sub>6</sub>]. Por otro lado, se puede ver la influencia del catión, siendo que el [omim], al presentar una cadena alquílica lateral más larga, posee una solubilidad ligeramente superior al [emim].

## **4.2 Determinación experimental de coeficientes de difusividad de CO<sub>2</sub> en LIs**

La determinación de los coeficientes de difusión se ha realizado a partir del ajuste de las curvas cinéticas de absorción obtenidas en la balanza de suspensión magnética al modelo de difusión descrito en la **sección 3.2.3**. En primer lugar, se efectúa una validación del procedimiento experimental empleado para obtener los coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> teniendo en cuenta el efecto de la velocidad del gas, las dimensiones del contenedor y el tamaño de la muestra.

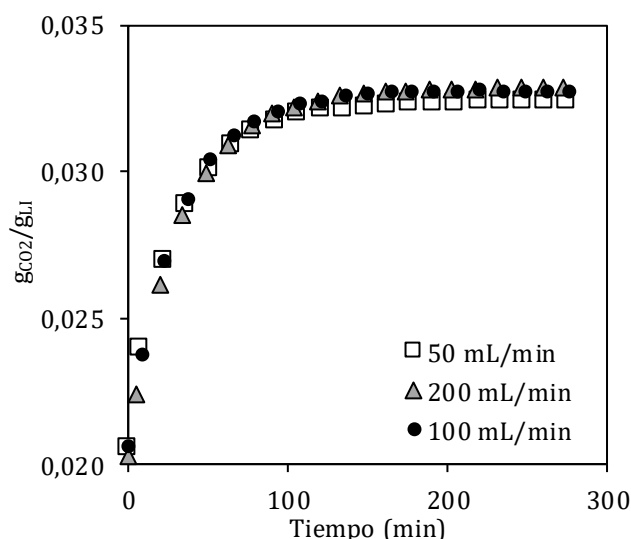
### **4.2.1 Validación del método experimental**

Con el objetivo de validar la metodología empleada para el cálculo de los coeficientes de difusión, se han evaluado distintas variables experimentales para así poder determinar las condiciones óptimas de operación.

#### ***i) Efecto de la velocidad del gas.***

Se comienza por analizar cómo afecta el caudal de gas alimentado a la forma de las curvas cinéticas de absorción. Para ello, además del caudal

empleado normalmente (100 mL/min), se alimentará un caudal inferior (50 mL/min) y uno superior (200 mL/min) para poder descartar posibles limitaciones cinéticas debido a la difusión externa del CO<sub>2</sub> hasta entrar en contacto con la superficie del líquido. Los experimentos se han realizado empleando [emim][NTf<sub>2</sub>] como LI y una temperatura de 25°C. La **Figura 4.4** recoge las curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> para estos tres caudales de alimentación diferentes para el segmento de presión correspondiente de 5 a 10 bar.



**Figura 4.4:** Curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> en [emim][NTf<sub>2</sub>] a 25°C y un salto de presión de 5 a 10 bar empleando distintos caudales de gas.

Para los tres valores de caudal estudiados, las curvas cinéticas se superponen, por lo que se descartan posibles limitaciones de difusión externa. Una vez aplicado el modelo de difusión los valores obtenidos son prácticamente idénticos ( $60,6 \cdot 10^{-11}$ ,  $63,9 \cdot 10^{-11}$  y  $59,8 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s respectivamente). Para el resto de experimentos se selecciona un caudal de 100 mL/min. Si bien un caudal más reducido permitiría un ahorro de recursos, incrementaría el tiempo requerido para alcanzar la presión de operación, reduciendo el número de puntos disponibles para el ajuste

del modelo, ya que se emplean sólo los puntos obtenidos tras alcanzar unas condiciones estables de presión y temperatura en el reactor.

### ***ii) Efecto de las dimensiones del portamuestras.***

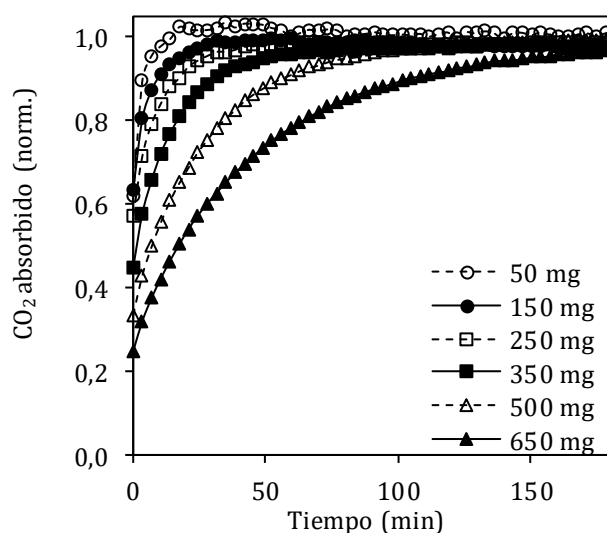
La siguiente variable a estudiar es la dimensión del portamuestras empleado en los ensayos. La MSB está equipada con una cesta metálica cilíndrica de 15 mm de diámetro. Con el propósito de analizar cómo afecta la geometría del mismo a la obtención de la difusividad se fabricó un nuevo portamuestras con un diámetro de 10 mm.

Se llevaron a cabo dos experimentos análogos de absorción empleando ambos portamuestras, con una cantidad de muestra de 500 mg de [emim][NTf<sub>2</sub>] y una temperatura de 25°C, obteniéndose valores muy similares para los coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> ( $63,9 \cdot 10^{-11}$  y  $61,4 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s), por lo que este parámetro no afecta aparentemente a los valores obtenidos. Se selecciona la celda de 15 mm de diámetro para el resto de ensayos, ya que, a igual cantidad de muestra, un diámetro mayor implica una altura de líquido iónico menor en el portamuestras y una superficie de contacto mayor con la fase gaseosa, lo que reduce en gran medida los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio, y por lo tanto tiempo de experimentación.

### ***iii) Efecto de la masa de muestra empleada***

Por último, se estudia cómo afecta la cantidad de muestra empleada en los ensayos de absorción para la determinación de las curvas cinéticas. Éste es uno de los parámetros más importantes para la realización de experimentos gravimétricos ya que tanto la duración como la sensibilidad de la técnica está fuertemente ligada a la cantidad de muestra usada.

Para evaluar este efecto se llevan a cabo experimentos de absorción de CO<sub>2</sub> empleando distintas cantidades de muestra (50, 150, 250, 350, 500 y 650 mg). Los experimentos se llevarán a cabo a 25°C en un intervalo de presiones parciales entre 1 y 20 bar y empleando los LIs [emim][NTf<sub>2</sub>] y [omim][NTf<sub>2</sub>], a modo de ejemplo en la **Figura 4.5** se muestran las curvas cinéticas normalizadas para un segmento correspondiente al LI [emim][NTf<sub>2</sub>].



**Figura 4.5:** Curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> en [emim][NTf<sub>2</sub>] a 25°C empleando diferentes cantidades de absorbente.

Una cantidad reducida de muestra proporciona resultados rápidos a costa de una menor sensibilidad (en términos absolutos, a menor cantidad de muestra, menor es la cantidad de soluto absorbida), por el contrario grandes cantidades de muestra implican tiempos experimentales más largos y proporcionan curvas cinéticas mucho más definidas, lo que proporciona una mayor reproducibilidad y un número mayor de puntos con los que realizar el ajuste del modelo cinético para obtener los coeficientes de difusión. Los valores de difusividad obtenidos

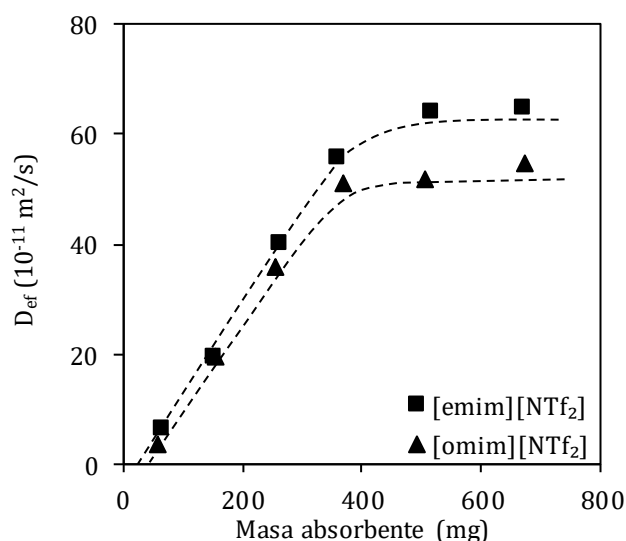


para los experimentos realizados con diferentes cantidades de muestra se recogen en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1: Valores de difusividad calculados para [emim][NTf<sub>2</sub>] y [omim][NTf<sub>2</sub>] a 25°C empleando diferentes cantidades de absorbente.**

LI	Masa (mg)	D (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)					D <sub>ef</sub> (media)
		P (bar)					
		1	5	10	15	20	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	50	4,3	10,8	7,5	5,2	5,3	6,7
	150	14,5	22,4	18,2	21,0	22,1	19,6
	250	31,1	36,8	39,2	42,6	50,6	40,1
	350	44,2	52,1	51,7	66,5	65,1	55,9
	500	45,4	58,5	64,3	75,3	76,3	64,0
	650	57,1	60,4	66,4	73,6	66,5	64,8
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	50	1,7	3,8	5,1	3,8	4,2	3,7
	150	10,7	23,3	24,2	18,3	21,8	19,7
	250	24,8	36,5	38,1	37,9	41,8	35,8
	350	37,6	39,5	52,4	63,2	67,5	51,0
	500	42,9	44,9	51,8	60,0	59,5	51,8
	650	50,6	52,7	55,1	56,0	60,2	54,9

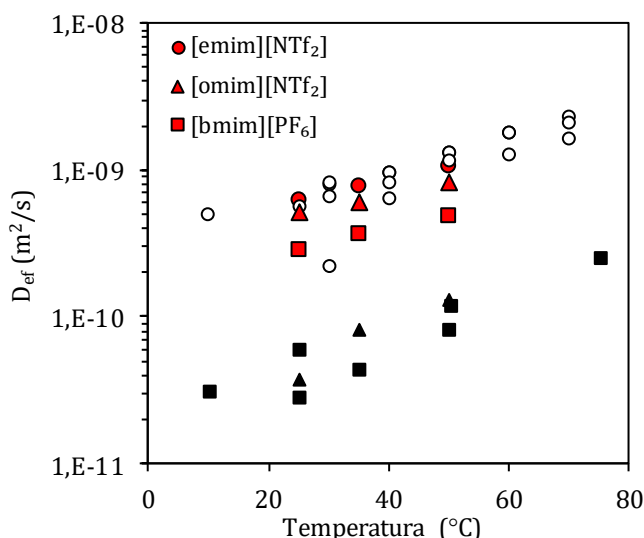
Tras realizar el ajuste de cada una de las curvas a diferentes presiones se calcula un valor medio o coeficiente de difusión efectivo ( $D_{ef}$ ) para cada temperatura. En general, el ajuste de los datos experimentales es adecuado, con valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,98 cuando se emplean masas de LI altas y va disminuyendo hasta valores de R<sup>2</sup> cercanos a 0,80 para una masa de 50 mg. Existe una fuerte dependencia entre la cantidad de muestra empleada en los ensayos de la microbalanza y el valor de difusividad obtenido (**Figura 4.6**). Este sorprendente efecto indica la existencia de algún tipo de limitación en el procedimiento, por lo que se realiza un análisis en detalle del fenómeno.



**Figura 4.6:** Coeficientes de difusión efectivos obtenidos para cada una de las masas de absorbente estudiadas.

La **Figura 4.6** muestra como el valor estimado para el coeficiente de difusión efectivo aumenta junto con la masa empleada hasta cierto valor ( $\approx 500$  mg), a partir del cual permanece constante. Este efecto se puede relacionar con la estimación de la altura de la película que forma el LI en el fondo del portamuestras ( $L$ ) empleada en el modelo (**Ec. 3.6**) para la estimación de los coeficientes de difusión. De tal manera que, para masas superiores a 500 mg, el LI forma una película uniforme en el fondo del portamuestras. Sin embargo, cuando se emplea una cantidad inferior, el LI no se distribuye de manera homogénea, formando gotas en el fondo. Por consiguiente, es necesario utilizar una cantidad de absorbente que asegure una estimación adecuada de la profundidad de la película de LI formada. En el caso de [emim][NTf<sub>2</sub>] la altura estimada de LI empleando una masa de 500 mg, y considerando una densidad de 1,52 g/cm<sup>3</sup> es de 1,3 mm.

Finalmente, en la **Figura 4.7** se muestra una comparativa para los datos experimentales obtenidos para masas elevadas junto con datos reportados por otros autores utilizando diversas técnicas (Camper, 2006; Gonzalez-Miquel, 2013a; Gonzalez-Miquel, 2014; Kortenbruck, 2012; Moganty, 2010; Morgan, 2005; Shiflett, 2005).



**Figura 4.7:** Datos experimentales de difusividad efectiva de CO<sub>2</sub> en este trabajo (rojo) comparados con datos bibliográficos obtenidos mediante gravimetría (negros) y otras técnicas (blanco) para tres LIs.

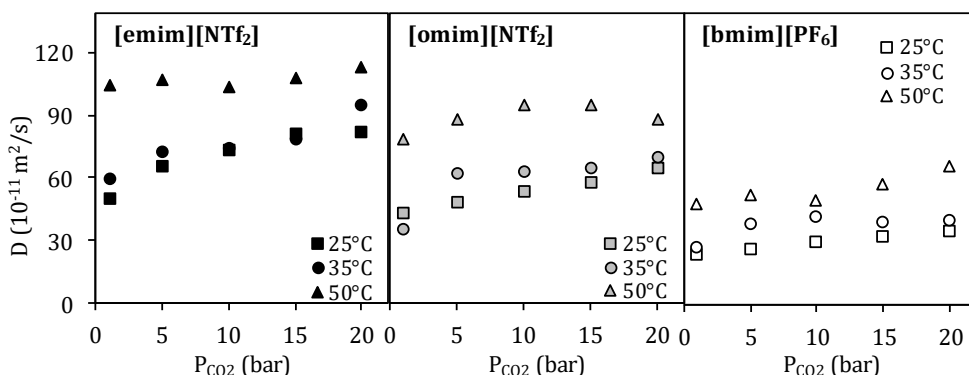
Se puede observar como en el caso del [emim][NTf<sub>2</sub>], los valores son similares a los reportados por otros autores obtenidos por técnicas distintas. En el caso de los valores reportados empleando técnicas gravimétricas y el modelo de Shiflett (Gonzalez-Miquel, 2013a; Gonzalez-Miquel, 2014; Shiflett, 2005), los datos de la bibliografía son muy inferiores a los obtenidos en este trabajo, lo que indica la importancia de establecer unas condiciones de trabajo adecuadas para la estimación de coeficientes de difusión mediante técnicas gravimétricas.

### 4.2.2 Evaluación de los coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub>.

Se llevaron a cabo las estimaciones de los coeficientes de difusión para los líquidos iónicos [emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] en un intervalo de presiones entre 1 y 20 bar a tres temperaturas distintas (25, 35 y 50°C). Los experimentos fueron realizados empleando 500 mg de LI correspondiente en un portamuestras de 15 mm de diámetro y un caudal de CO<sub>2</sub> de 100 mL/min.

#### *i) Influencia de la presión y la temperatura.*

En la **Figura 4.8** se pueden observar los valores de difusividad obtenidos para los distintos segmentos de presión y temperaturas para los líquidos iónicos estudiados.



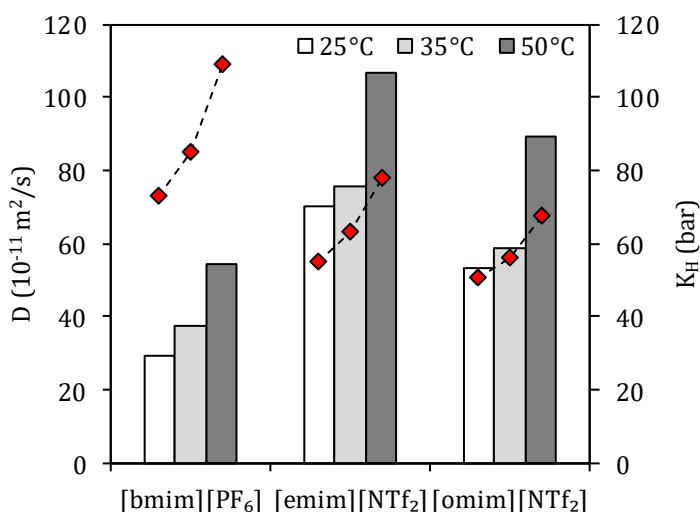
**Figura 4.8:** Valores de difusividad de CO<sub>2</sub> obtenidos para [emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] a distintas presiones y 25, 35 y 50°C.

Los valores de difusividad obtenidos aumentan conforme se incrementa la presión parcial de CO<sub>2</sub> y, por lo tanto, con la cantidad de CO<sub>2</sub> disuelta en el medio. Este efecto está descrito en bibliografía, y se relaciona con la reducción en la viscosidad que experimenta el LI al disolverse el CO<sub>2</sub> (Gonzalez-Miquel, 2013a; Gonzalez-Miquel, 2014). Por otra parte, como era de esperar, la temperatura tiene un gran efecto en los valores de difusividad obtenidos, incrementándose al aumentar la

temperatura. Este efecto está relacionado de nuevo con la reducción de la viscosidad del medio con la temperatura. La desviación estándar de los valores obtenidos en el intervalo de 1 a 20 bar es inferior a  $14 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s para los sistemas estudiados, estimándose un error medio en el cálculo de los coeficientes de difusión efectivos de entre el 5 y el 20%.

### ii) Influencia del líquido iónico seleccionado

En la **Figura 4.9** aparecen calculados los coeficientes de difusión efectivos calculados para cada uno de los sistemas estudiados junto con su constante de Henry.

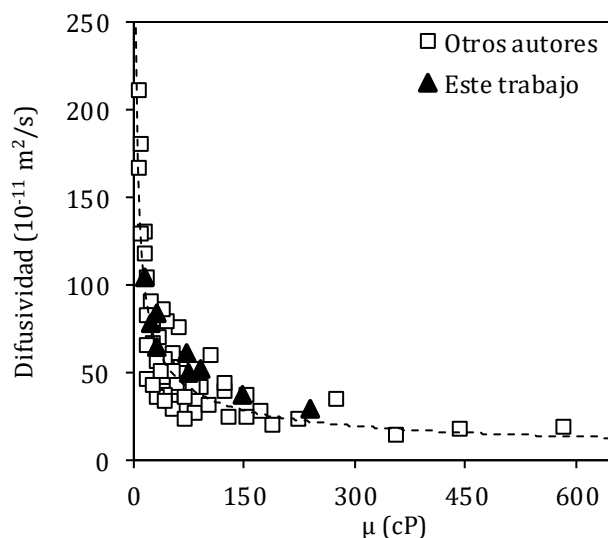


**Figura 4.9:** Coeficientes de difusión efectivos del CO<sub>2</sub> (barras) y constantes de Henry (puntos) obtenidas para [emim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] a distintas temperaturas.

Se obtienen coeficientes de difusión mayores para el LI [emim][NTf<sub>2</sub>] seguido del [omim][NTf<sub>2</sub>] y por último el [bmim][PF<sub>6</sub>]. Tendencia que una vez más, está influenciada por los valores de viscosidad del medio, que son 32 cP, 90 cP y 240 cP respectivamente a 25°C (de Riva, 2014). Sin embargo, este orden no es el mismo que si los comparamos según su

capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, representada por sus constantes de Henry. Esto indica que, ante la selección de un LI, es necesario tener en cuenta tanto el aspecto termodinámico como el cinético del proceso. Puesto que un LI con una alta capacidad de absorción puede presentar viscosidades muy elevadas y por lo tanto cinéticas de transferencia de materia muy lentas. En el **Anexo A** del documento se puede encontrar un listado completo de todos los valores de solubilidades y difusividades calculados en los experimentos aquí realizados, junto con las condiciones experimentales.

Como se ha visto, la viscosidad del medio es una de las principales variables que gobiernan la difusión del CO<sub>2</sub> a través del LI. En la **Figura 4.10** se muestra la relación entre ambas variables para los coeficientes de difusión efectiva estimados experimentalmente en este trabajo y un conjunto de 14 LIs con diferentes cationes y aniones recogidos en bibliografía (Camper, 2006; Hou, 2007; Morgan, 2005; Shiflett, 2005).



**Figura 4.10:** Valores de coeficiente de difusividad efectivos de CO<sub>2</sub> en LIs frente a la viscosidad. Datos experimentales y bibliográficos.

El análisis de todas estas variables indica que la velocidad de absorción de CO<sub>2</sub> en los LIs puede ser mejorada mediante la adecuada selección del LI y de las condiciones de operación, de gran importancia de cara al diseño y la aplicación de procesos de separación de gases empleando LIs.

### **4.3 Estimación de coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> en LIs empleando modelos semiempíricos**

Debido al creciente número de LIs disponibles, la evaluación experimental de la difusividad del CO<sub>2</sub> se puede convertir en un proceso largo y tedioso. Es por ello que han aparecido diversos modelos de difusividad que permiten calcular los coeficientes de difusión del CO<sub>2</sub> en LIs. Este tipo de ecuaciones pueden estar basadas en teorías hidrodinámicas o cinéticas, o presentarse en la forma de ecuaciones semiempíricas (Moganty, 2010). El objetivo de este tipo de expresiones es proporcionar una estimación preliminar de la velocidad de absorción de CO<sub>2</sub> en los LIs como criterio cinético en la selección de disolventes para una posterior evaluación experimental.

En la **Tabla 4.2** aparecen recogidas distintas ecuaciones a las cuales se han ajustado los puntos de difusividad del CO<sub>2</sub> tanto experimentales como de referencias bibliográficas (67 puntos para 14 LIs distintos) recogidos en un intervalo de temperaturas entre 10 y 75°C. Podemos encontrar dos ecuaciones basadas en teorías cinéticas e hidrodinámicas desarrolladas para disolventes orgánicos convencionales, como son la ecuación de Wilke-Chang (Wilke, 1955) y la de Arnold (Arnold, 1930), junto con dos ecuaciones semiempíricas polinómicas desarrolladas para el cálculo de coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> en LIs (Hou, 2007; Morgan, 2005).

**Tabla 4.2: Modelos de difusividad empleados, ecuaciones y parámetros estadísticos del ajuste de los modelos a los valores experimentales.**

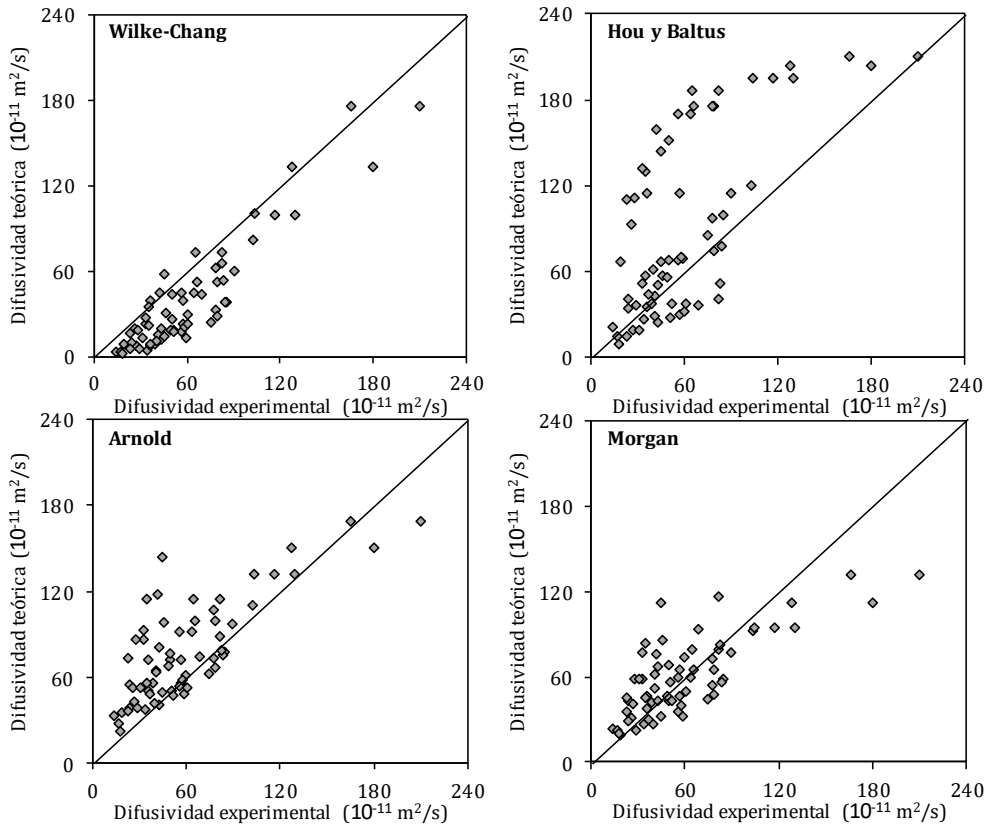
Modelo	Ecuación		R <sup>2</sup>	DS <sup>[a]</sup>	Error <sup>[b]</sup>
Wilke-Chang	$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\varphi \cdot M_{IL})^{0,5} \cdot T}{\mu \cdot V_{CO_2}^{0,6}}$	$\varphi=7,5$	0,85	$4,1 \cdot 10^{-10}$	46 %
Arnold	$D = \left[ \frac{0,01}{A_1 A_2} \right] \frac{\left( \frac{1}{M_{IL}} + \frac{1}{M_{CO_2}} \right)^{0,5}}{\mu^{0,5} \cdot (V_{CO_2}^{0,33} + V_{IL}^{0,33})^2}$	$A_1 A_2=0,34$	0,60	$3,9 \cdot 10^{-10}$	53 %
Morgan	$D = 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot \mu^{-0,59} \cdot V_{CO_2}^{-1} \cdot \rho_{IL}^{-2}$		0,57	$3,5 \cdot 10^{-10}$	36 %
Hou y Baltus	$D = 6,7 \cdot 10^5 \cdot \mu^{-0,66} \cdot M_{IL}^{-0,89} \cdot \rho_{IL}^{4,8} \cdot T^{-3,3}$		0,47	$5,4 \cdot 10^{-10}$	82 %

[a] Desviación estándar; [b] Error porcentual absoluto medio

Difusividades en cm<sup>2</sup>/s, temperaturas en K, viscosidades en cP, volúmenes molares en mol/cm<sup>3</sup> y densidades en g/cm<sup>3</sup>

Los resultados completos de la modelización se pueden encontrar en el **Anexo A**. En la **Figura 4.11** se muestra una representación gráfica donde se comparan los resultados obtenidos con los experimentales para los cuatro modelos propuestos. De igual manera la **Tabla 4.2** recoge una serie de parámetros derivados del análisis estadístico de los resultados. Se puede concluir que, de entre todos los modelos analizados, la ecuación de Wilke-Chang proporciona resultados aceptables para la estimación de difusividades de CO<sub>2</sub> en los LIs estudiados.



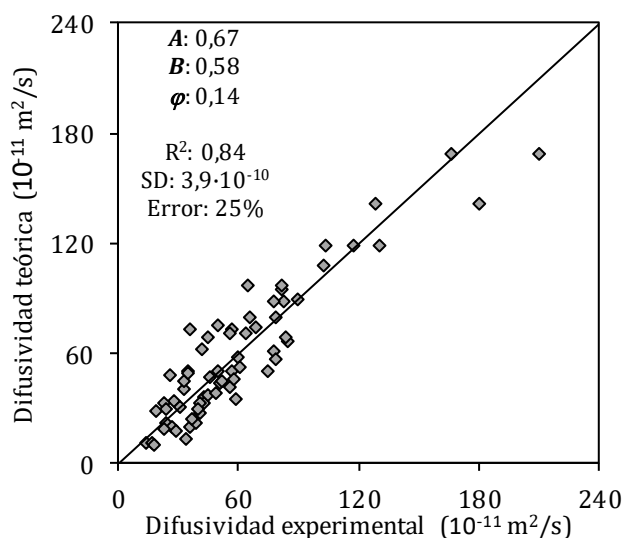


**Figura 4.11: Comparativa de los valores de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs estimados experimentalmente con aquellos estimados empleando los modelos de difusión.**

Por último, se propone una modificación de la ecuación de Wilke-Chang en la que el peso molecular del LI ( $M_{IL}$ ) y la viscosidad ( $\mu$ ) presentan parámetros exponenciales ajustables ( $A$  y  $B$ ):

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{\varphi^{0,5} \cdot M_{IL}^A \cdot T}{\mu^B \cdot V_{CO_2}^{0,6}} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Se ha realizado el ajuste de estos parámetros exponenciales ( $A$ ,  $B$ ), así como del factor de asociación ( $\phi$ ) a los datos experimentales. Los resultados del ajuste pueden verse en la **Figura 4.12**.



**Figura 4.12:** Comparativa de los valores de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs estimados experimentalmente con aquellos estimados empleando la ecuación de Wilke-Chang modificada.

Los resultados obtenidos por esta ecuación suponen una mejora importante respecto a la ecuación de Wilke-Chang original, reduciendo el error medio hasta un 25%, significativamente inferior al de la ecuación original (46%) o del resto de modelos (36-82%), además, el valor del coeficiente  $B$  obtenido, correspondiente al exponente de la viscosidad, presenta unos valores muy cercanos a los del resto de modelos empíricos presentados en la **Tabla 4.2** (0,59 – 0,66).

## **5. ABSORCIÓN FÍSICA DE CO<sub>2</sub> EN MEZCLAS DE LI**



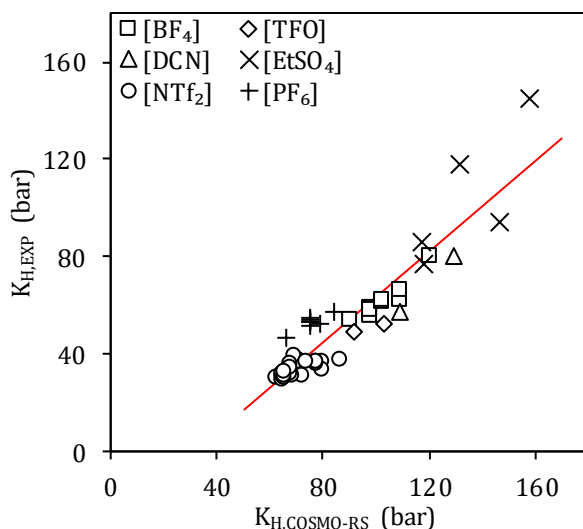
En este capítulo se analizan sistemáticamente las desviaciones de la idealidad de mezclas de LIs en la absorción física de CO<sub>2</sub> con el objetivo de explorar un posible comportamiento sinérgico. En primer lugar, se ha realizado un estudio termodinámico preliminar basado en el método mecano cuántico COSMO-RS. Se han evaluado computacionalmente las constantes de Henry ( $K_H$ ) de CO<sub>2</sub> en más de 400 mezclas binarias de LIs a diferentes composiciones y 25°C. Los resultados obtenidos se han comparado con los publicados en bibliografía para validar las predicciones.

Como primera aproximación, se ha descrito el comportamiento de las constantes de Henry empleando una expresión basada en el formalismo de Kirkwood-Buff (Kirkwood, 1951) que permite describir la constante de Henry de la mezcla a partir de los valores de  $K_H$  para los compuestos puros, y los coeficientes de actividad de la mezcla binaria de LIs calculados empleando COSMO-RS. Las desviaciones se analizan a partir de la desviación de la constante de Henry respecto al comportamiento lineal ( $\Delta K_H$ ). A continuación, se analiza la relación existente entre este parámetro y los coeficientes de actividad de los LIs en sus mezclas binarias mediante cálculos COSMO-RS.

Finalmente, basados en los resultados del análisis de simulación molecular, se seleccionan 9 mezclas binarias de LIs para la evaluación experimental de su comportamiento en absorción de CO<sub>2</sub> mediante una balanza de suspensión magnética. Para todos los LIs puros y las mezclas equimolares correspondientes se han medido las isothermas de absorción de CO<sub>2</sub> en un intervalo de presiones parciales de CO<sub>2</sub> hasta 20 bar y 25°C. Por último, se ha llevado a cabo la estimación de las constantes de Henry y se han analizado los efectos de mezcla sinérgicos sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub> presentes.

## 5.1 Cálculo de la solubilidad de CO<sub>2</sub> en LIs mediante COSMO-RS en LIs puros.

En primer lugar, se evalúa la capacidad del método COSMO-RS para predecir la solubilidad del CO<sub>2</sub> en LIs puros. Para ello se calculan los valores de las constantes de Henry del CO<sub>2</sub> ( $K_H$ ) para un gran conjunto de sistemas (21 LIs, 55 puntos) a temperaturas próximas a la ambiente, y con un amplio intervalo de valores para  $K_H$  (valores entre 20 y 170 bar). En la **Figura 5.1** estos datos son comparados con datos disponibles en bibliografía (datos disponibles en la **Tabla B1** del **Anexo B**).



cuantitativa de las constantes de Henry de CO<sub>2</sub> en LIs mediante cálculos COSMO-RS, los valores obtenidos serán corregidos a partir de la correlación lineal mostrada en la **Figura 5.1**, que corresponde con la **Ec. 5.1**.

$$K_{H,EXP} = 0,93 \cdot K_{H,C-RS} - 29,7 \quad \text{Ec. 5.1}$$

Una vez corregidas las predicciones de COSMO-RS, se estima un error medio de las mismas del 12%

## 5.2 Cálculo de la solubilidad de CO<sub>2</sub> en mezclas de LIs

Una vez validado el método COSMO-RS para la predicción de solubilidades de CO<sub>2</sub> en LIs puros, se estudia el cálculo de constantes de Henry del CO<sub>2</sub> en mezclas binarias de LIs.

### 5.2.1 Regla de mezcla basada en coeficientes de actividad

En una primera aproximación, se emplea un estudio sobre la predicción de las constantes de Henry de solutos gaseosos en mezclas de disolventes convencionales propuesta por Shulgin *et al.* (Shulgin, 2002). En este trabajo, se emplea el formalismo de Kirkwood-Buff (Kirkwood, 1951) para derivar una expresión capaz de predecir la constante de Henry de un soluto en una mezcla binaria de disolventes empleando sólo información de los sistemas binarios. La **Ec. 5.2** muestra la expresión empleada:

$$\ln(K_{H,x_2}) = \ln(K_{H,1}) - B \cdot \int_0^x \frac{1}{V} \left[ 1 + x_2^b \left( \frac{\partial \ln \gamma_2^b}{\partial x_2^b} \right) \right] dx_2^b + \frac{1}{2} [\ln \gamma_1^b + \ln \gamma_2^b - \ln \gamma_{2,1}^\infty] \quad \text{Ec. 5.2}$$

En esta expresión, la constante de Henry de un soluto en una mezcla binaria de disolventes ( $K_{H,x_2}$ ) a una concentración  $x_2$  (fracción molar de IL<sub>2</sub> en la mezcla IL<sub>1</sub>-IL<sub>2</sub>), se calcula a partir de los valores de las

constantes de Henry del soluto en cada uno de los LIs puros ( $K_{H,i}$ ), de los coeficientes de actividad de los LIs en la mezcla binaria LI<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub> ( $\gamma_1^b$  y  $\gamma_2^b$ ) a una composición molar  $x_2$ , y  $\gamma_{2,1}^\infty$ , el valor del coeficiente de actividad a dilución infinita de IL<sub>2</sub> en IL<sub>1</sub>. El parámetro  $B$  de la ecuación se estima a partir de la integración de la expresión en  $x_2=1$ , (IL<sub>2</sub> puro), que se muestra en la **Ec. 5.3**:

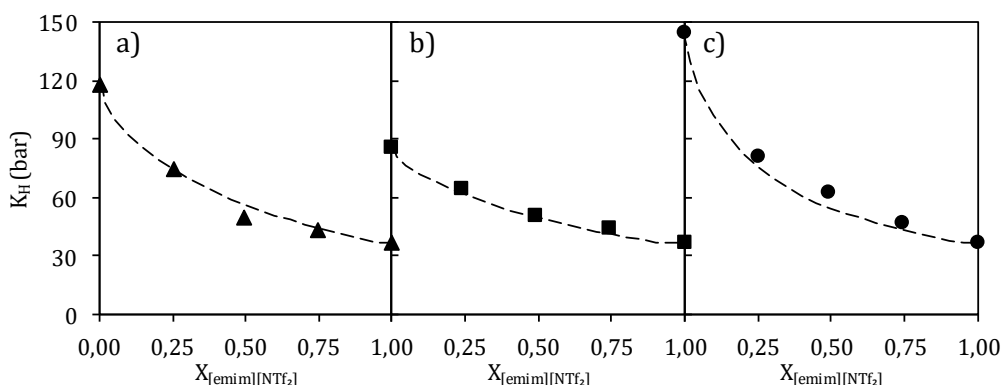
$$\ln(K_{H,2}) = \ln(K_{H,1}) - B \cdot \int_0^1 \frac{1}{V} \left[ 1 + x_2^b \left( \frac{\partial \ln \gamma_2^b}{\partial x_2^b} \right) \right] dx_2^b + \frac{1}{2} [\ln \gamma_{1,2}^\infty - \ln \gamma_{2,1}^\infty] \quad \text{Ec. 5.3}$$

El volumen molar de la mezcla binaria de disolventes ( $V$ ) se estima a partir de la **Ec. 5.4**, en la que se asume un comportamiento ideal de la mezcla, de acuerdo a las evidencias encontradas en bibliografía (Almeida, 2016; Gouveia, 2016; Pinto, 2013a; Pinto, 2013b), que muestran experimentalmente valores para los volúmenes de exceso inferiores al 1%.

$$V = x_1^b V_1^0 + x_2^b V_2^0 \quad \text{Ec. 5.4}$$

Con el objetivo de estudiar la aplicación del modelo propuesto por Shulgin et al. (Ec. 5.2) a la absorción de CO<sub>2</sub> en mezclas binarias de LIs, se han seleccionado de la bibliografía (Pinto, 2013a; Pinto, 2013b) tres sistemas binarios con un LI común, [emim][NTf<sub>2</sub>]. Para estos tres sistemas se han calculado los coeficientes de actividad de la mezcla binaria de LIs empleando el método COSMO-RS y se han ajustado a la **Ec. 5.2** empleando los valores de constantes de Henry experimentales de los compuestos puros.





**Figura 5.2:** Valores experimentales (símbolos) y calculados mediante la Ec. 5.2 (líneas) de la constante de Henry de CO<sub>2</sub> en mezclas binaria de [emim][NTf<sub>2</sub>] y [emim][EtSO<sub>4</sub>] (a), [bmim][EtSO<sub>4</sub>] (b) y [epy][EtSO<sub>4</sub>] (c) a 25°C

La **Figura 5.2** muestra la comparativa entre los valores calculados con la **Ec. 5.2** y los valores experimentales recogidos en bibliografía. Se puede ver cómo las predicciones describen de forma adecuada las tendencias experimentales (valores de  $R^2 > 0,99$ ) para los casos estudiados. Esto demuestra que las desviaciones de los valores de las constantes de Henry de las mezclas ( $K_H$ ) de la tendencia lineal se pueden relacionar con los coeficientes de actividad de los LIs presentes en las mezclas binarias. En el caso de los sistemas estudiados en la **Figura 5.2**, los LIs presentan coeficientes de actividad mayores de 1 (**Tabla 5.1**), lo que indica que (según la **Ec. 5.3** y las evidencias experimentales), desviaciones positivas de la idealidad en la mezcla de LIs implican efectos sinérgicos positivos en la captura de CO<sub>2</sub> por absorción física.

El método COSMO-RS permite además calcular directamente los valores de las constantes de Henry de los sistemas ternarios CO<sub>2</sub>-LI<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub>, sin necesidad de ningún dato experimental previo. Estos datos se muestran junto con los valores experimentales en la **Tabla 5.1**.

**Tabla 5.1:** Constantes de Henry de CO<sub>2</sub> en mezclas binarias de LIs determinadas experimentalmente, estimadas mediante la Ec. 5.2, y mediante COSMO-RS

**(medidas en unidades de bar a 25°C). Coeficientes de actividad de los LIs en las mezclas binarias a 25°C calculados mediante COSMO-RS**

	$X_{[emim][NTf_2]}$	$K_H$ (Exp)	$K_H$ (Ec 5.2)	$K_H$ (C-RS)	$\gamma_{[emim][NTf_2]}$	$\gamma_{Li_2}$
$[emim][EtSO_4]$	0,00	117,6	117,6	101,0	1,35	1,00
	0,25	74,6	74,4	75,0	1,15	1,03
	0,49	49,8	56,3	60,8	1,05	1,09
	0,75	42,9	44,2	50,1	1,01	1,19
$[emim][NTf_2]$	1,00	36,6	36,6	41,4	1,00	1,29
$[bmim][EtSO_4]$	0,00	85,5	85,5	80,1	1,10	1,00
	0,24	64,5	61,3	66,5	1,03	1,01
	0,49	50,5	49,4	56,1	1,00	1,04
	0,74	44,2	41,2	48,0	1,00	1,06
$[emim][NTf_2]$	1,00	36,6	36,6	41,4	1,00	1,06
$[epy][EtSO_4]$	0,00	145,0	145,0	119,6	2,18	1,00
	0,25	81,0	75,9	89,1	1,51	1,06
	0,49	63,0	54,4	67,8	1,18	1,24
	0,74	47,0	43,1	52,8	1,03	1,56
$[emim][NTf_2]$	1,00	37,0	37,0	41,4	1,00	2,07

El método COSMO-RS proporciona unas estimaciones razonables de las constantes de Henry de CO<sub>2</sub> para las mezclas de LIs (Error medio: 12%; R<sup>2</sup>=0,95), aunque presentan una menor precisión que las obtenidas mediante la **Ec. 5.2** (Error medio: 4%; R<sup>2</sup>=0,99). Sin embargo, es necesario enfatizar el carácter predictivo del método COSMO-RS, que únicamente necesita información molecular de los componentes individuales obtenida a partir de cálculos químico cuánticos. Por consiguiente, el método COSMO-RS permite el estudio sistemático de propiedades termodinámicas (como  $K_H$ ) para un numero amplio de LIs o de mezclas de ellos.

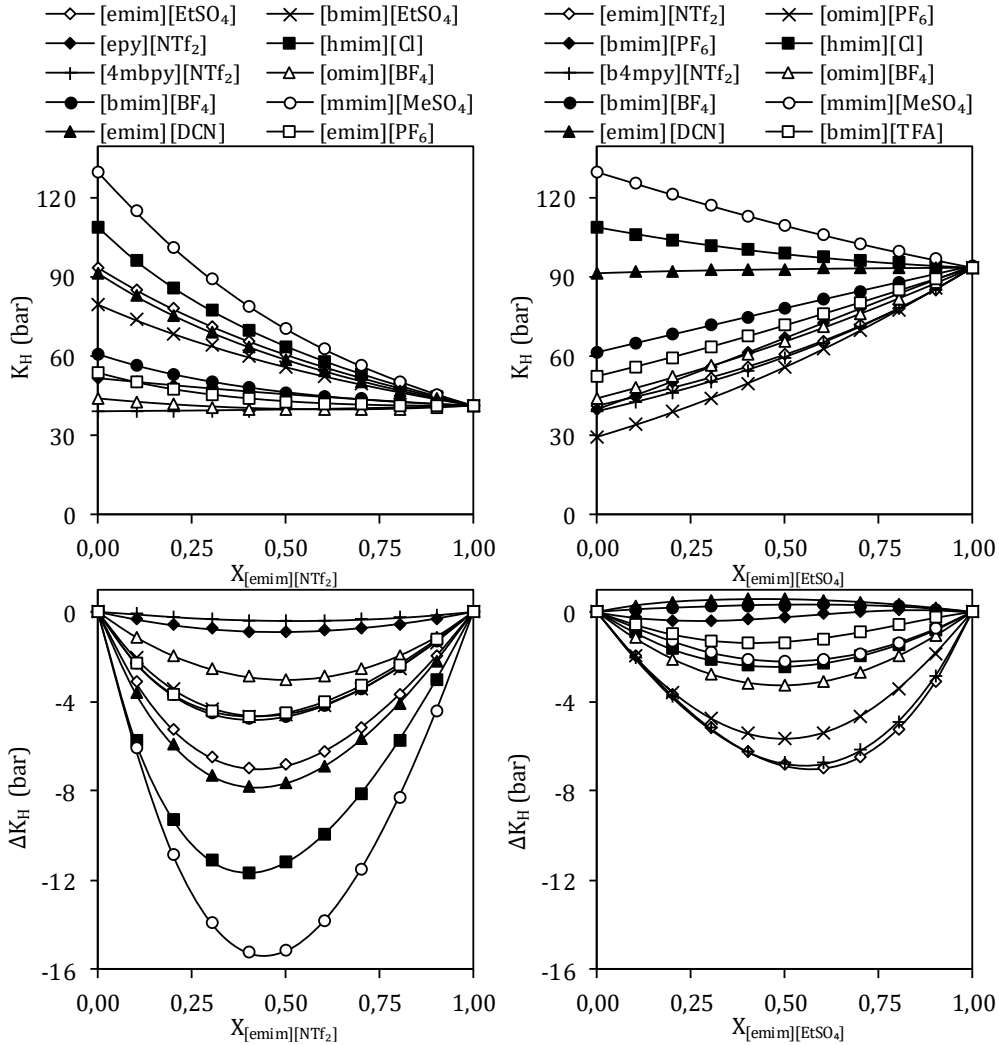
### 5.2.2 Cálculos COSMO-RS

Una vez demostrado que COSMO-RS es capaz de predecir de manera adecuada las constantes de Henry de mezclas de LIs, se realiza un estudio empleando dos LIs de referencia, [emim][NTf<sub>2</sub>] y [emim][EtSO<sub>4</sub>], y sus mezclas con 200 LIs con diferentes estructuras moleculares. Para cada uno de los sistemas binarios se han calculado las constantes de Henry del CO<sub>2</sub> a diferentes composiciones y una temperatura de 25°C.

A modo de ejemplo, en la **Figura 5.3** se muestran las predicciones de  $K_H$  para [emim][NTf<sub>2</sub>] y [emim][EtSO<sub>4</sub>] mezclados con 10 LIs formados por diferentes cationes y aniones. Con el objetivo de hacer más sencillo el análisis se define el término de variación de constante de Henry ( $\Delta K_H$ ), calculado como la diferencia entre el valor predicho por COSMO-RS y el correspondiente al comportamiento lineal predicho por la **Ec. 5.5**:

$$K_{H,x} = x_1 \cdot K_{H,LI1} + x_2 \cdot K_{H,LI2} \quad \text{Ec. 5.5}$$

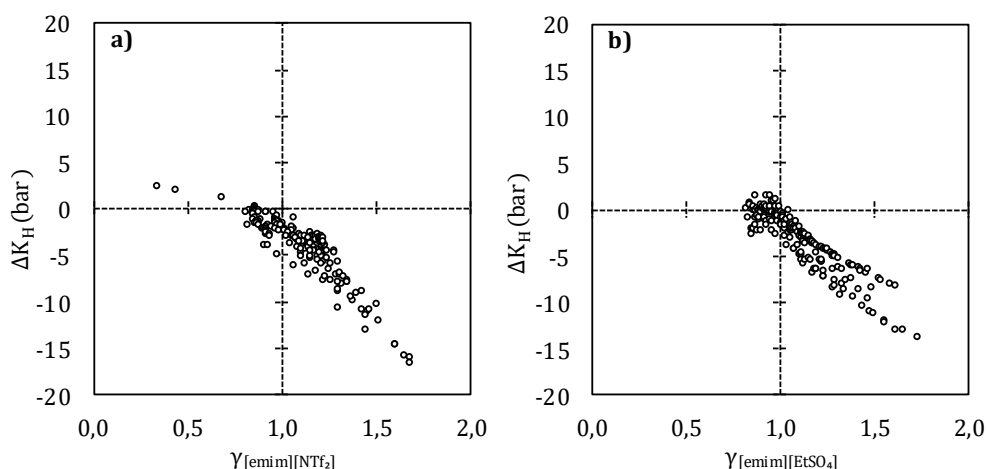
En la **Figura 5.3** también se muestran los valores calculados de  $\Delta K_H$  en función de la fracción molar del LI común, [emim][NTf<sub>2</sub>] o [emim][EtSO<sub>4</sub>], en la mezcla binaria. Los resultados indican una gran variedad de comportamientos en la solubilidad del CO<sub>2</sub>, que varían desde el lineal ( $\Delta K_H \sim 0$ ) (donde los LIs presentes en la mezcla tienen estructuras muy similares, como [emim][NTf<sub>2</sub>] y [4mbpy][NTf<sub>2</sub>]) a mezclas con un efecto sinérgico significativo (como [emim][NTf<sub>2</sub>] y el [hmim][Cl], cuya constante de Henry para la composición equimolar varía hasta un 20% respecto al lineal).



**Figura 5.3: Constantes de Henry (arriba) y variación de la constante de Henry (abajo) de CO<sub>2</sub> en mezclas de [emim][NTf<sub>2</sub>] (izquierda) y [emim][EtSO<sub>4</sub>] (derecha) con diferentes LIs calculadas por COSMO-RS a 25°C**

Para un análisis en mayor profundidad de estos resultados, en la **Figura 5.4** se relacionan los valores de  $\Delta K_H$  para las mezclas equimolares estudiadas frente a los coeficientes de actividad del LI común ([emim][NTf<sub>2</sub>] o [emim][EtSO<sub>4</sub>]) en la mezcla. Al igual que ocurría en el modelo propuesto por Shulgin, se puede ver una clara relación entre  $\Delta K_H$  y los coeficientes de actividad del LI común en la mezcla binaria LI<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub>.

Por lo tanto, se pueden clasificar desde un punto de vista termodinámico los efectos que tienen las mezclas de LIs sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub>. Así, los sistemas binarios LI-LI que presentan un comportamiento ideal ( $\gamma_{Li} \sim 1$ ) tendrán una capacidad de absorción intermedia a los componentes puros y por lo tanto una variación de la constante de Henry cercana a cero ( $\Delta K_H \sim 0$ ). En contraste con esto, aquellos sistemas con una desviación positiva de la idealidad ( $\gamma_{Li} > 1$ ) -mezcla desfavorable, ya sea por interacciones moleculares repulsivas o menos atractivas (mezcla endotérmica) o por disminuciones de la entropía- pueden presentar un incremento en la solubilidad del CO<sub>2</sub> ( $\Delta K_H < 0$ ) respecto al comportamiento aditivo. Por el contrario, aquellas mezclas donde los LIs presentan interacciones favorables ( $\gamma_{Li} < 1$ ) pueden no ser los mejores candidatos para la captura de CO<sub>2</sub>, ya que las eficaces interacciones catión-anión compiten con las interacciones soluto-disolvente, presentando valores positivos para  $\Delta K_H$ .



**Figura 5.4:** Relación entre la variación de la constante de Henry de CO<sub>2</sub> en las mezclas equimolares LI<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub> y los coeficientes de actividad del LI común; [emim][NTf<sub>2</sub>](a) y [emim][EtSO<sub>4</sub>](b) calculados por COSMO-RS a 25°C

### 5.3 Evaluación experimental de la solubilidad de CO<sub>2</sub> en mezclas de LIs

Empleando las predicciones COSMO-RS como referencia, se han seleccionado diferentes mezclas con [emim][NTf<sub>2</sub>] o [emim][EtSO<sub>4</sub>] como LI común. Estos sistemas, mostrados en la **Tabla 5.2**, constituyen un grupo representativo de los efectos de mezcla de LIs sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub>. En la tabla se muestran las estimaciones hechas empleando COSMO-RS, con un intervalo de valores de  $\Delta K_H$  entre 0 y -16 bar.

**Tabla 5.2: Constantes de Henry ( $K_H$ ) y variación de constantes de Henry ( $\Delta K_H$ ) de CO<sub>2</sub> a 25°C para los sistemas estudiados, obtenidos por gravimetría y mediante COSMO-RS**

		LI Puro		Mezcla equimolar LI <sub>1</sub> -LI <sub>2</sub>			
		$K_H$ (bar)		$K_H$ (bar)		$\Delta K_H$ (bar)	
LI <sub>1</sub>	LI <sub>2</sub>	COSMO-RS	EXP	COSMO-RS	EXP	COSMO-RS	EXP
-	[emim][NTf <sub>2</sub> ]	41,4	43,0	-	-	-	-
	[4mbpy][NTf <sub>2</sub> ]	39,0	38,3	39,8	40,5	-0,4	-0,2
	[emim][DCN]	91,0	82,1	58,8	46,9	-7,4	-15,6
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	94,0	100,3	60,8	50,9	-6,9	-20,8
	[hmim][Cl]	108,8	118,0	63,9	59,1	-11,2	-21,4
	[mmim][MeSO <sub>4</sub> ]	129,9	136,4	70,5	56,0	-15,5	-33,7
-	[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	94,0	100,3	-	-	-	-
	[bmim][TFA]	58,0	61,6	71,8	72,3	-4,2	-8,7
	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	52,0	64,7	67,0	74,7	-3,0	-7,9
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	[emim][NTf <sub>2</sub> ]	41,4	43,0	60,8	50,9	-6,9	-20,8
	[omim][PF <sub>6</sub> ]	29,8	51,4	56,2	64,3	-5,7	-11,6
	[(OH) <sub>2</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	55,1	54,9	58,7	58,1	-15,8	-19,6
		Error	11,3%	Error	12,5%	Error	63,0%

En primer lugar, se calculan las isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> de los LIs puros a 25°C y presiones parciales entre 0,5 y 20 bar (**Tabla 5.3**). Los datos obtenidos se comparan con los datos disponibles en bibliografía en el **Anexo B**.

**Tabla 5.3: Isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> en los diferentes LIs puros a 25°C medidas por gravimetría.**

LI	[emim] [NTf <sub>2</sub> ]	[4mbpy] [NTf <sub>2</sub> ]	[hmim] [Cl]	[mmim] [MeSO <sub>4</sub> ]	[emim] [DCN]	[emim] [EtSO <sub>4</sub> ]	[(OH) <sub>2</sub> im] [NTf <sub>2</sub> ]	[bmim] [PF <sub>6</sub> ]	[omim] [PF <sub>6</sub> ]	[bmim] [TFA]
P <sub>CO2</sub> (bar)	X <sub>CO2</sub>									
0,5	0,016	0,018	0,001	0,003	0,007	0,006	0,010	0,007	0,013	0,008
1,0	0,031	0,035	0,005	0,008	0,014	0,013	0,022	0,015	0,026	0,018
2,0	0,052	0,063	0,013	0,014	0,026	0,023	0,039	0,031	0,045	0,034
3,0	0,078	0,092	0,021	0,022	0,038	0,034	0,058	0,046	0,065	0,051
5,0	0,129	0,143	0,038	0,037	0,063	0,054	0,094	0,078	0,103	0,084
7,0	0,165	0,188	0,056	0,051	0,086	0,071	0,130	0,107	0,141	0,114
10,0	0,230	0,251	0,083	0,071	0,120	0,099	0,178	0,153	0,192	0,157
15,0	0,311	0,337	0,126	0,103	0,171	0,149	0,250	0,218	0,265	0,221
20,0	0,378	0,410	0,170	0,133	0,216	0,192	0,313	0,274	0,320	0,276

La solubilidad de CO<sub>2</sub> en los LIs estudiados presenta el comportamiento esperado en una absorción física, incrementándose con la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Las constantes de Henry ( $K_H$ ) se estiman a partir de la pendiente de la isoterma de absorción a bajas presiones (se emplean los puntos experimentales hasta una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 5 bar). Los valores de las constantes de Henry estimados a partir de datos experimentales se muestran en la **Tabla 5.2** junto con los valores de COSMO-RS predichos. Como ya se ha discutido, los LIs que presentan una absorción de CO<sub>2</sub> más favorable, son aquellos con aniones fluorados ([NTf<sub>2</sub>] y [PF<sub>6</sub>]), y en caso de aniones comunes, se encuentra una mayor solubilidad cuando se emplean cationes más voluminosos.

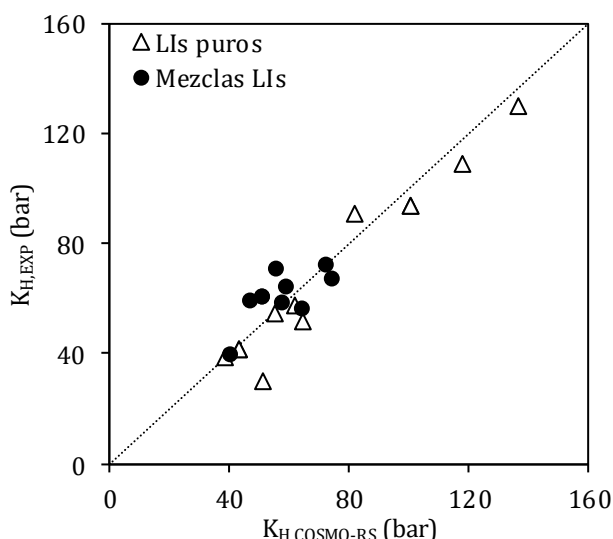
Una vez se han analizado los LIs puros, se mide la solubilidad del CO<sub>2</sub> en las diferentes mezclas equimolares de LIs. Los datos de equilibrio gas-líquido para los sistemas [emim][NTf<sub>2</sub>] + [emim][DCN] / [4mbpy][NTf<sub>2</sub>] / [hmim][Cl] / [mmim][MeSO<sub>4</sub>] y [emim][EtSO<sub>4</sub>] + [bmim][PF<sub>6</sub>] / [omim][PF<sub>6</sub>] / [(OH)<sub>2</sub>im][NTf<sub>2</sub>] / [bmim][TFA] a 25°C y presiones hasta 20 bar se recogen en la **Tabla 5.4**:

**Tabla 5.4: Isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> a 25°C en los diferentes sistemas LI<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub> a 25°C medidas por gravimetría.**

LI <sub>1</sub>	[emim][NTf <sub>2</sub> ]					[emim][EtSO <sub>4</sub> ]			
	[4mbpy] [NTf <sub>2</sub> ]	[hmim] [Cl]	[mmim] [MeSO <sub>4</sub> ]	[emim] [DCN]	[emim] [EtSO <sub>4</sub> ]	[(OH) <sub>2</sub> im] [NTf <sub>2</sub> ]	[bmim] [PF <sub>6</sub> ]	[omim] [PF <sub>6</sub> ]	[bmim] [TFA]
P (bar)	X <sub>CO2</sub>					X <sub>CO2</sub>			
0,5	0,015	0,008	0,007	0,006	0,011	0,009	0,006	0,007	0,007
1,0	0,030	0,020	0,019	0,029	0,023	0,019	0,015	0,017	0,016
2,0	0,052	0,035	0,036	0,055	0,042	0,035	0,027	0,031	0,029
3,0	0,079	0,051	0,054	0,073	0,063	0,053	0,041	0,048	0,043
5,0	0,127	0,086	0,088	0,106	0,100	0,087	0,067	0,078	0,070
7,0	0,170	0,118	0,119	0,139	0,136	0,119	0,092	0,107	0,097
10,0	0,226	0,164	0,162	0,169	0,185	0,164	0,127	0,148	0,133
15,0	0,315	0,231	0,227	0,234	0,256	0,228	0,182	0,209	0,189
20,0	0,383	0,289	0,281	0,291	0,312	0,284	0,229	0,263	0,238

Los valores de las constantes de Henry de CO<sub>2</sub> para las mezclas equimolares se estiman de igual forma que para los LIs puros. Los resultados se recogen en la **Tabla 5.2**. Como se puede ver, COSMO-RS predice de manera correcta las tendencias experimentales de  $K_H$  (**Figura 5.5**), tanto para los sistemas puros, como para las mezclas binarias de LIs, con un error medio en torno al 12%.

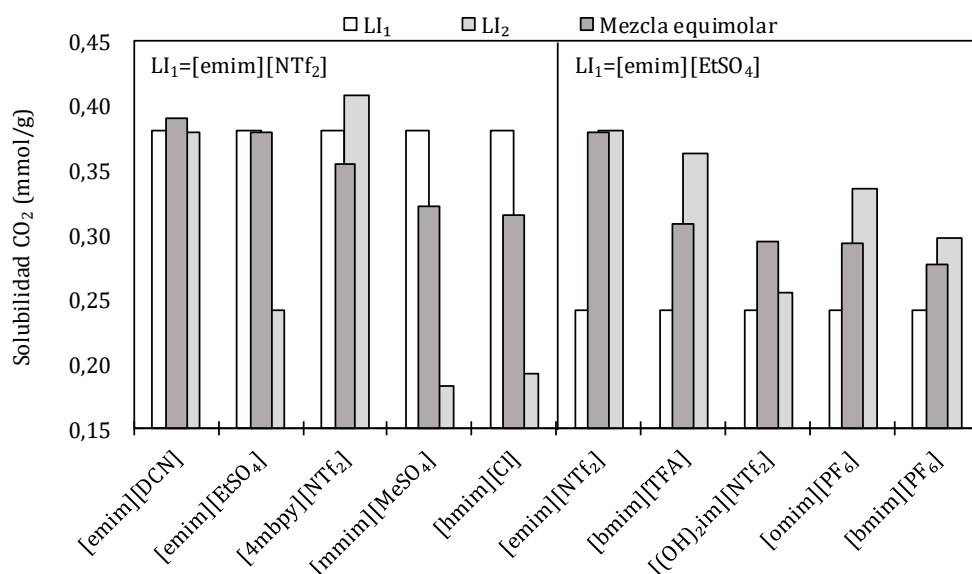




**Figura 5.5: Comparativa de los valores experimentales y predichos por COSMO-RS de las constantes de Henry de CO<sub>2</sub> para LIs puros y las mezclas estudiadas**

Los valores experimentales obtenidos permiten confirmar los efectos de mezcla anticipados por el análisis mediante COSMO-RS. De esta manera, se observan importantes efectos sinérgicos en la absorción de CO<sub>2</sub> mediante una adecuada selección de los componentes de la mezcla, con valores de la constante de Henry hasta un 50% mayores de lo esperado (la mezcla [emim][NTf<sub>2</sub>] - [mmim][MeSO<sub>4</sub>] presenta un valor de 56 bar, 34 bar por debajo del comportamiento lineal). Los resultados indican que es el anión quien tiene mayor influencia sobre este efecto, lográndose desviaciones más elevadas en la solubilidad del CO<sub>2</sub> cuando se mezclan aniones con naturalezas químicas muy distintas ([NTf<sub>2</sub>] respecto a [MeSO<sub>4</sub>] o [Cl]). En cuanto al catión, se observa como empleando cationes de distinta naturaleza ([emim] y [4mbpy]) o grupo funcionales ([emim] y [(OH)<sub>2</sub>im]) también provoca una absorción de CO<sub>2</sub> más favorable.

Aunque los sistemas estudiados presentan un importante efecto sinérgico en la solubilidad del CO<sub>2</sub>, -como se puede ver en los valores de  $\Delta K_H$  obtenidos- ninguno de los sistemas estudiados presenta unos valores de constante de Henry menores a la de los respectivos componentes puros. Sin embargo, las diferencias existentes entre los pesos moleculares de los LIs hacen interesante el análisis de este efecto en términos de solubilidad másica de CO<sub>2</sub>. En la **Figura 5.6** se muestran las solubilidades de CO<sub>2</sub> (en mmol/g) obtenidas a una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 5 bar y una temperatura de 25°C para las mezclas equimolares estudiadas. Entre todos los resultados es importante destacar que dos de los sistemas estudiados ([emim][NTf<sub>2</sub>] + [emim][DCN] y [emim][EtSO<sub>4</sub>] + [(OH)<sub>2</sub>im][NTf<sub>2</sub>]), presentan una mayor solubilidad en unidades másicas que los componentes puros por separado.



**Figura 5.6:** Solubilidad de CO<sub>2</sub> a 25°C y 5 bar medida experimentalmente para los LIs puros y sus mezclas equimolares con [emim][NTf<sub>2</sub>] (izquierda) y [emim][EtSO<sub>4</sub>] (derecha)

**6. ABSORCIÓN QUÍMICA**  
**DE CO<sub>2</sub> EN LIs BASADOS**  
**EN ACETATO**



El principal objetivo de este capítulo es evaluar las ventajas de aplicar los líquidos iónicos encapsulados (ENILs) a la captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción química con LIs basados en aniones acetato. Estos materiales discretizan el LI soportándolo en submicrocápsulas de carbón, de manera que se aumenta el área de contacto gas-líquido. El incremento en el área de contacto de estos sistemas debería ser capaz de reducir los tiempos de contacto requeridos para la absorción de CO<sub>2</sub> y favorecer la regeneración del disolvente, disminuyendo limitaciones en la transferencia de materia. Por ello, se ha llevado a cabo la preparación de materiales ENIL empleando 1-butil-3-metilimidazolio acetato ([bmim][acetato]). Este LI se ha seleccionado por ser uno de los compuestos de la familia más estudiados en bibliografía sobre absorción química de CO<sub>2</sub>.

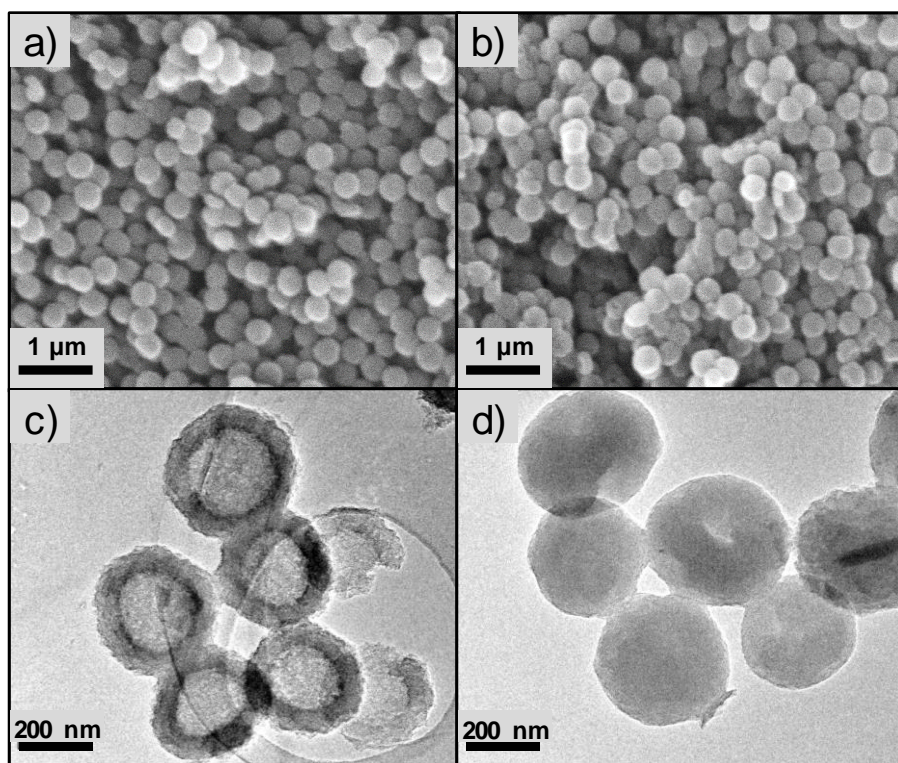
En primer lugar, los materiales preparados, junto con el soporte y el LI convencional han sido caracterizados por diversas técnicas. Con el objetivo de evaluar el rendimiento, tanto termodinámico como cinético, del ENIL preparado, en comparación con el LI convencional, se han llevado a cabo estudios gravimétricos de sorción de CO<sub>2</sub> a tres temperaturas (30, 40 y 50°C) en un amplio intervalo de presiones parciales de CO<sub>2</sub> (0,05 a 20 bar). Se ha empleado un modelo cinético para describir las curvas cinéticas y obtener una comparación cuantitativa del efecto de la encapsulación sobre la velocidad de absorción de CO<sub>2</sub> por parte del LI. Se ha estudiado el proceso de desorción y regeneración de los materiales, así como su estabilidad en repetidos ciclos de sorción-desorción. Finalmente, se ha evaluado el desempeño de los materiales ENIL en una operación convencional de captura de CO<sub>2</sub> en columna de lecho fijo a escala de laboratorio.

## 6.1 Preparación y caracterización de los líquidos iónicos encapsulados.

El procedimiento de síntesis de las submicrocápsulas de carbón ( $C_{cap}$ ) empleadas como soporte puede encontrarse en la **sección 3.4** del presente documento (pág. 69). Para la preparación del material ENIL se pesan las cantidades correspondientes a un contenido del 70% en peso de LI en el ENIL. Después el LI es disuelto en una pequeña cantidad de acetona para reducir su viscosidad y dispersado gota a gota sobre las submicrocápsulas de carbón. Acto seguido se evapora la acetona para obtener el material final. Los materiales preparados han sido caracterizados por diversas técnicas. A continuación, se muestran estos resultados.

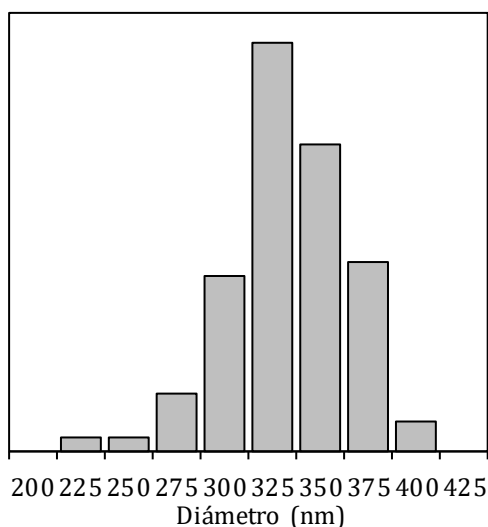
### 6.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM)

En la **Figura 6.1** se muestran las imágenes de microscopía electrónica obtenida para los materiales sólidos, tanto el soporte como el ENIL. En las imágenes de SEM de los materiales se observa como el soporte presenta una forma esférica homogénea que no se ve afectada tras la incorporación del LI. Un análisis de la distribución del tamaño de partícula (**Figura 6.2**) demuestra una dispersión de tamaños estrecha y un diámetro medio de las submicrocápsulas de 340 nm. Por otra parte, en las imágenes de TEM del soporte (**Figura 6.1c**) se puede distinguir claramente el hueco central del material, rodeado de una corteza uniforme de carbón poroso de un grosor aproximado de 80 nm.



**Figura 6.1:** Imágenes de SEM de Ccap (a) y ENIL-[bmim][acetato] (b) y TEM de Ccap (c) y ENIL-[bmim][acetato] (d)

Una vez incorporado el LI (**Figura 6.1d**), éste se distribuye por el material, ocupando la pared y el espacio libre del hueco central, que dejan de apreciarse en las fotografías de TEM.

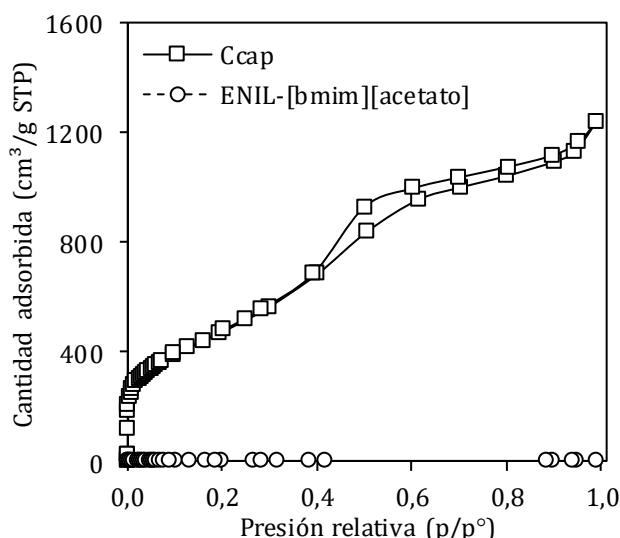


**Figura 6.2:** Distribución de diámetros de las esferas en las submicrocápsulas de carbón

### 6.1.2 Isotermas de adsorción desorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Las submicrocápsulas de carbón muestran una estructura porosa muy desarrollada según muestran los análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, con una gran contribución micro- y meso- porosa como se aprecia en la forma de la isoterma (**Figura 6.3**) y una elevada área superficial (área BET de 1750 m<sup>2</sup>/g). Área que desaparece completamente al incorporar el LI, como resultado del llenado de la estructura porosa de la carcasa por parte del mismo, lo que implica que no existe superficie porosa del carbón disponible que pueda interaccionar con la fase gas.





**Figura 6.3:** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para el soporte de esferas de carbón (C<sub>cap</sub>) y el material ENIL.

### 6.1.3 Análisis elemental

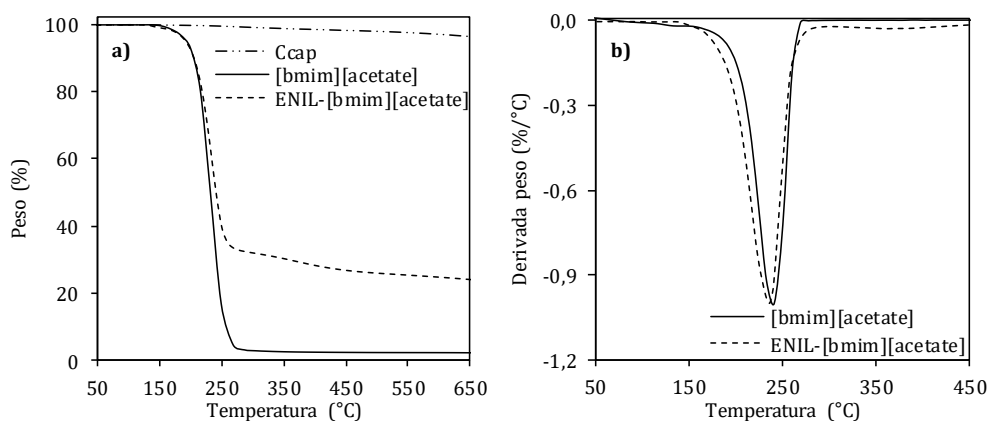
El análisis elemental recogido en la Tabla 6.1 revela en primer lugar el alto contenido en carbón del soporte (91%). Por otra parte, el contenido en nitrógeno del material ENIL, procedente del anillo imidazolio se ha demostrado un indicador fiable para el cálculo del contenido en LI de la muestra (Lemus, 2011), valor que se corresponde con el 70,4% en peso de LI en el ENIL preparado.

**Tabla 6.1:** Análisis elemental de C<sub>cap</sub> y ENIL-[bmim][acetato] y contenido en LI calculado.

Análisis elemental	C <sub>cap</sub>	ENIL
% C	90,6	61,1
% H	1,2	7,8
% N	0,1	10,0
% LI	-	70,4

### 6.1.4 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de las muestras se ha evaluado en un análisis termogravimétrico (TGA) en un intervalo de temperatura de 30 a 900°C en atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Esto permite conocer la existencia de posibles interacciones entre el soporte y el LI que reduzcan la estabilidad térmica del mismo. Los resultados obtenidos se recogen en la **Figura 6.4**. En primer lugar, el soporte carbonoso presenta una elevada estabilidad térmica, presentando una pérdida de masa inferior al 2% a 600°C. El LI comienza a descomponerse a 150°C, presentando una temperatura de descomposición (“onset temperature”) de 205°C. Una vez se alcanzan los 275°C, el LI se descompone totalmente, dejando menos de un 2% de residuo. En cuanto al material ENIL, la descomposición es muy similar a la del LI, siendo los picos correspondientes en la derivada (DTGA) prácticamente idénticos.



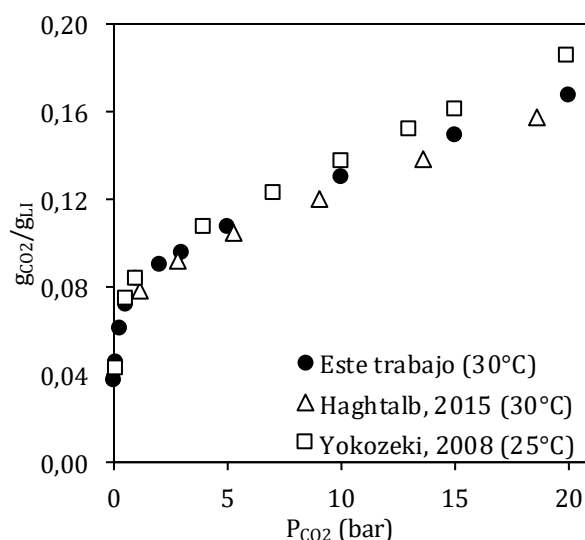
**Figura 6.4:** Curvas TGA (a) y DTGA (b) para C<sub>cap</sub>, [bmim][acetato] y ENIL-[bmim][acetato] en atmosfera de N<sub>2</sub> y una rampa de 10°C/min.

Esto indica que la encapsulación del LI dentro de las submicrocápsulas de carbón no afecta negativamente a la estabilidad térmica del material, lo que está de acuerdo con resultados previamente

obtenidos para este tipo de sistemas (Palomar, 2012). Además, si tenemos en cuenta la casi nula descomposición del soporte a estas temperaturas, la pérdida de masa del material ENIL se puede atribuir casi en su totalidad a la descomposición del LI, permitiendo obtener una estimación de la cantidad de LI presente en el sistema. Se obtiene un porcentaje del 71,5% de LI, muy similar al obtenido mediante análisis elemental.

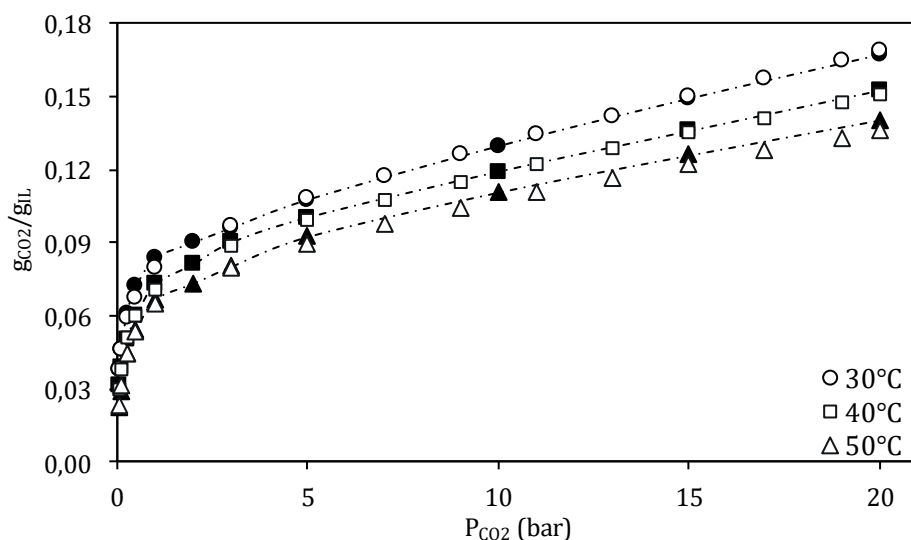
## 6.2 Experimentos gravimétricos de sorción de CO<sub>2</sub>

Se han medido las isothermas de sorción de CO<sub>2</sub> para el [bmim][acetato] tanto en su forma líquida, como encapsulado en forma de material ENIL. Las medidas se han llevado a cabo a 30, 40 y 50°C en un intervalo de presiones parciales de CO<sub>2</sub> entre 0,05 y 20 bar. En primer lugar, en la **Figura 6.5** se muestra una comparativa entre los resultados de solubilidad obtenidos para el LI puro a 30°C y los reportados por otros autores en bibliografía (Haghtalab, 2015; Yokozeki, 2008).



**Figura 6.5:** Comparativa de la capacidad de absorción del CO<sub>2</sub> en [bmim][acetato] obtenida experimentalmente en este trabajo con datos bibliográficos

La **Figura 6.6** muestra las isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> obtenidas para ambos materiales (LI y ENIL). Es necesario destacar la elevada capacidad de absorción que presenta el [bmim][acetato] a bajas presiones (0,075 g<sub>CO2</sub>/g<sub>LI</sub> a 1bar), especialmente si lo comparamos con LIs que presentan absorción física (0,002 g<sub>CO2</sub>/g<sub>LI</sub> para el [omim][NTf<sub>2</sub>] en las mismas condiciones). En estas condiciones el sistema está gobernado por la absorción química, siendo la contribución de la absorción física despreciable a presiones parciales inferiores a 1 bar (Cabaco, 2012; Isabel Cabaco, 2014; Kanakubo, 2016b; Shi, 2014). Sin embargo, a presiones parciales más altas, la contribución de la absorción física es más relevante, superando a la química a presiones parciales de CO<sub>2</sub> superiores a 15 bar.



**Figura 6.6:** Isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> en [bmim][acetato] (símbolos negros con línea) y ENIL-[bmim][acetato] (símbolos blancos) a 30, 40 y 50°C.

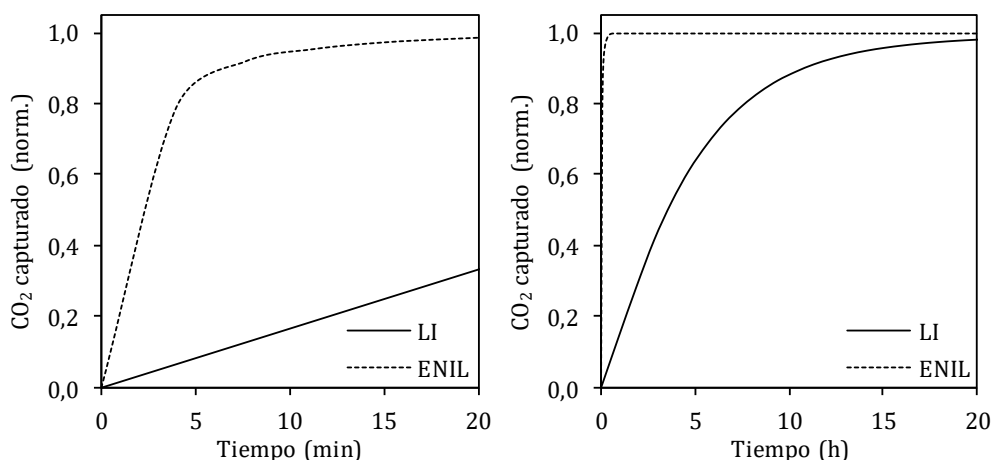
En la **Figura 6.6** se puede observar como las isotermas pertenecientes al material ENIL expresadas por unidad de masa de LI encapsulado, son coincidentes con las del LI puro. Este hecho demuestra que la encapsulación del LI dentro de las submicrocápsulas de carbón no

afecta a la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> del [bmim][acetato]. Este comportamiento ha sido descrito previamente para la aplicación de los materiales ENIL a la captura de amoníaco de efluentes gaseosos (Lemus, 2016; Palomar, 2012).

En cuanto al efecto de la temperatura y la presión sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los materiales, el incremento de la temperatura produce una reducción de la retención de CO<sub>2</sub> en el material, mientras que un aumento de la presión parcial de CO<sub>2</sub> provoca un incremento significativo de la capacidad de captura del sistema.

Como conclusión se puede decir que los resultados evidencian que el mecanismo gobernante en la captura de CO<sub>2</sub> por parte del material ENIL es la propia interacción CO<sub>2</sub>-LI, sin que el soporte tenga influencia apreciable.

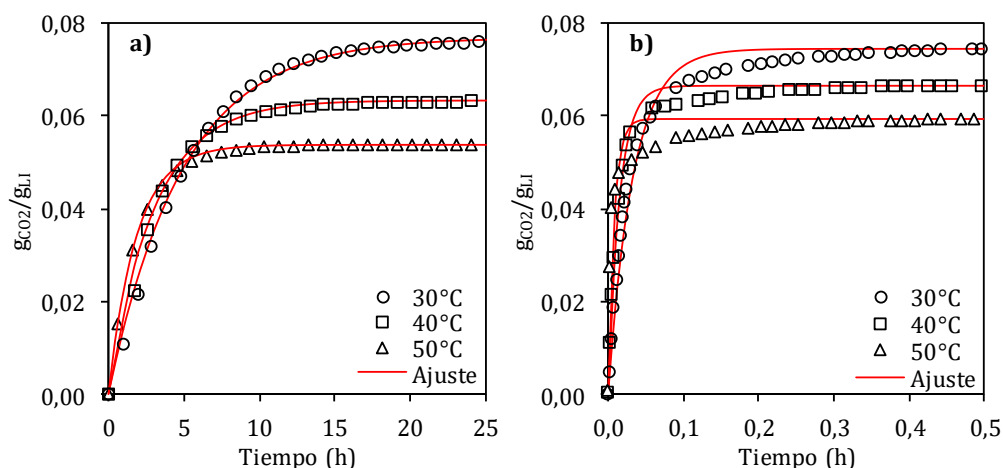
Una vez analizado al análisis de la termodinámica del proceso, se procede a analizar la cinética del mismo. En la **Figura 6.7** se encuentran las curvas cinéticas de sorción de CO<sub>2</sub> a 30°C y 1 bar para el [bmim][acetato] y el ENIL-[bmim][acetato]. El proceso de absorción con [bmim][acetato] presenta una cinética extremadamente lenta en comparación con el ENIL, relacionado con su elevada viscosidad (311 cP a 30°C, (de Riva, 2014)), lo que da lugar a un tiempo de saturación para este caso particular de 20 h. Por su parte, el material ENIL reduce drásticamente el tiempo requerido para llegar a la saturación a menos de 20 min.



**Figura 6.7:** Curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> normalizadas para [bmim][acetato] y ENIL-[bmim][acetato] a 1 bar y 30°C (izquierda: minutos iniciales; derecha: experimento completo).

El incremento en las cinéticas de absorción mediante la aplicación de líquidos iónicos soportados (SILPs) ya se ha descrito en operaciones de captura física de CO<sub>2</sub> (Aboudi, 2015; Wang, 2013b; Yang, 2015) o mediante ENILs para captura de amoníaco (Lemus, 2016), pero de manera mucho menos acusada que para el caso de la absorción química por parte del [bmim][acetato] que aquí se presenta.

A continuación, se realizaron experimentos de sorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C) para el LI puro y el material ENIL. Las curvas cinéticas de sorción resultantes de los ensayos se pueden encontrar en la **Figura 6.8**. Las curvas muestran cómo la capacidad de absorción disminuye con la temperatura y la velocidad del proceso aumenta para ambos materiales. Este efecto se puede explicar con la disminución que la viscosidad del LI experimenta al incrementar la temperatura.



**Figura 6.8:** curvas cinéticas de la captura de CO<sub>2</sub> con [bmim][acetato] (a) y ENIL-[bmim][acetato] (b) a 1 bar y diferentes temperaturas: 30,40 y 50°C. La línea representa el ajuste a la Ec. 6.2

Con el objetivo de analizar cuantitativamente esta mejora en la cinética de absorción que experimenta el LI al encapsularse en forma de ENIL, se propone un modelo cinético, de tal manera que si expresamos la velocidad de absorción como:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k \cdot (q_e - q) \quad \text{Ec. 6.1}$$

Siendo  $q$  la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida ( $g_{CO_2}/g_{LI}$ ) a tiempo  $t$ ,  $q_e$  la concentración de equilibrio y  $k$  la constante de velocidad. Integrando la **Ec. 6.1** usando como condiciones iniciales  $q=0$  a  $t=0$ :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - kt \quad \text{Ec. 6.2}$$

El ajuste de los resultados experimentales a la **Ec. 6.2** se presenta en la **Figura 6.8**.

En la **Tabla 6.2** se recogen los valores obtenidos para las constantes cinéticas del proceso de absorción ( $k$ ) junto con los parámetros estadísticos resultantes del ajuste. Para todas las temperaturas estudiadas, el valor de la constante es dos órdenes de magnitud superior en el caso el líquido iónico encapsulado.

**Tabla 6.2: Constantes cinéticas ( $k$ ) y parámetros estadísticos derivados del ajuste de la Ec. 6.2 a las curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> de los distintos materiales**

	T (°C)	k (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	SD <sup>[a]</sup>	Error <sup>[b]</sup> (%)
LI	30	0,20	0,999	9,9·10 <sup>-7</sup>	2,2
	40	0,33	0,998	5,0·10 <sup>-7</sup>	0,9
	50	0,54	0,999	1,9 10 <sup>-7</sup>	0,6
ENIL	30	30,0	0,986	0,9·10 <sup>-3</sup>	4,1
	40	65,7	0,987	1,7·10 <sup>-3</sup>	3,6
	50	122,0	0,889	3,2·10 <sup>-3</sup>	7,5

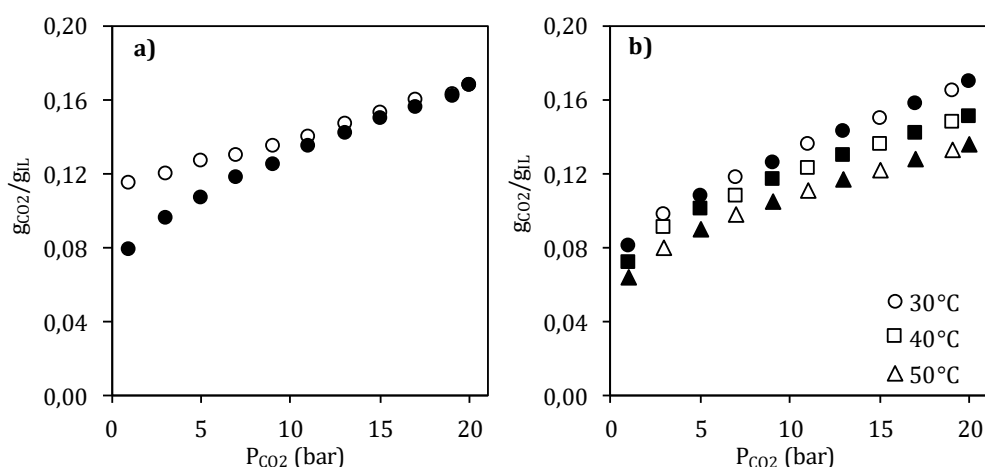
*[a] Desviación estandar; [b] Error porcentual absoluto medio*

A la vista de que los materiales ENIL son capaces de mantener intacta la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> de los LIs y además incrementan drásticamente la velocidad de absorción, es de esperar que se pueda mejorar el rendimiento de este tipo de materiales en la captura de CO<sub>2</sub> mediante el encapsulado de LIs con mayores capacidades de absorción.



### 6.3 Desorción de CO<sub>2</sub> y regeneración de los materiales

Se ha estudiado la reversibilidad del proceso llevando a cabo isotermas de absorción-desorción de CO<sub>2</sub> a los materiales. Para ello, después de incrementar la presión parcial de CO<sub>2</sub> secuencialmente, se hace disminuir la presión parcial de CO<sub>2</sub> de la misma manera. Los resultados obtenidos para el LI y el material ENIL se recogen en la **Figura 6.9**

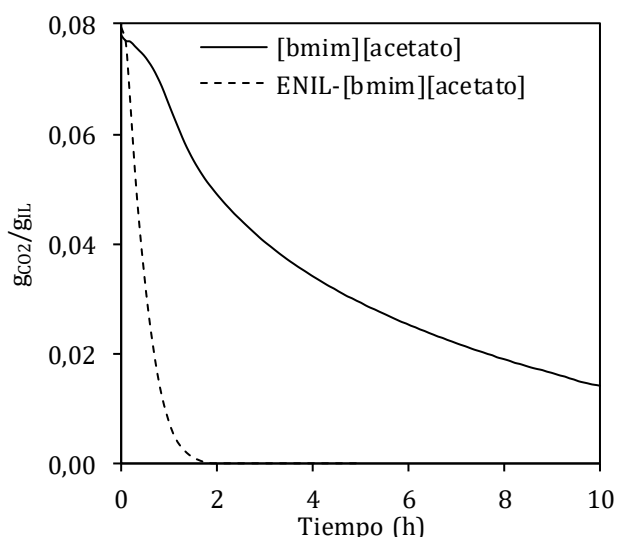


**Figura 6.9: Isotermas de absorción (símbolos negros) /desorción (símbolos blancos) de CO<sub>2</sub> en [bmim][acetato](a) y ENIL-[bmim][acetato](b)**

El proceso de sorción-desorción empleando el material ENIL es completamente reversible, pudiendo regenerarse el adsorbente simplemente reduciendo la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Este comportamiento contrasta con el obtenido para el LI, donde la isoterma de desorción se sitúa por encima de la de absorción. Este tipo de comportamiento ha sido descrito previamente para otro LI de la misma familia, [emim][acetato] (Pinto, 2014). Esta dificultad en la regeneración del sistema ha sido relacionada por algunos autores con una posible irreversibilidad en la reacción química (Barrosse-Antle, 2009; Mao, 2016); sin embargo, los resultados obtenidos empleando el material ENIL evidencian la

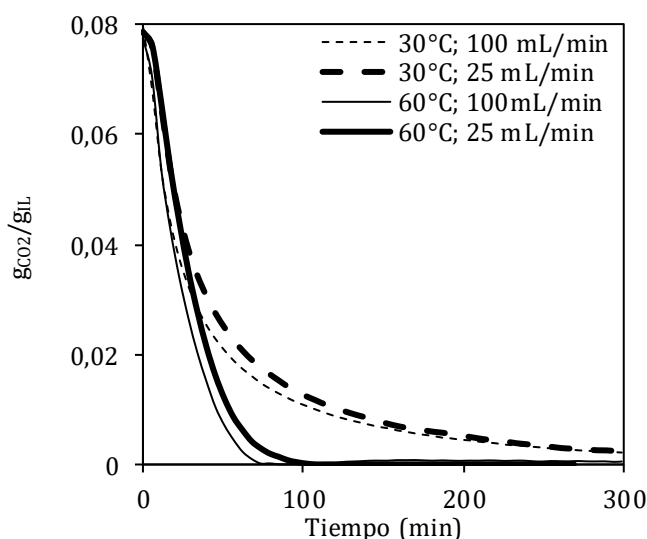
importancia de la cinética de transferencia de materia en la reversibilidad del proceso. Esto indica que el proceso de captura de CO<sub>2</sub> en [bmim][acetato] está controlado por la velocidad de transferencia de materia y no por la cinética de reacción.

Para evaluar otras alternativas de regeneración, se ha empleado una corriente de nitrógeno (100 mL/min) a 1 bar y una temperatura de 60°C para regenerar una muestra saturada a 1 bar y 30°C. Los resultados para el [bmim][acetato] y el correspondiente material ENIL pueden encontrarse en la **Figura 6.10**. La desorción en el caso del LI transcurre a una velocidad muy inferior a la del material ENIL. Esto refuerza la idea de que las diferencias entre las isotermas de sorción-desorción de la **Figura 6.9a** se deben a limitaciones cinéticas en el proceso de regeneración.



**Figura 6.10:** Curvas cinéticas de desorción de CO<sub>2</sub> para [bmim][acetato] y ENIL-[bmim][acetato] empleando 100 mL/min de N<sub>2</sub> a 60°C y 1 bar (muestra previamente saturada a 1 bar y 30°C)

Experimentos adicionales de regeneración del ENIL-[bmim][acetato] han sido realizados variando las condiciones de temperatura (30 y 60°C) y el caudal de nitrógeno empleado (25 y 100 mL/min) (**Figura 6.11**). Se ha calculado el tiempo necesario para desorber el 97% del CO<sub>2</sub> absorbido (**Tabla 6.3**).



**Figura 6.11:** Curvas cinéticas de desorción de CO<sub>2</sub> de ENIL-[bmim][acetato] a diferentes temperaturas y caudales de nitrógeno.

Un incremento de la temperatura de 30 a 60°C reduce el tiempo requerido de 311 a 79 min. Por otra parte, el caudal de N<sub>2</sub> empleado presenta un efecto muy reducido, permitiendo una regeneración eficaz del sorbente empleando caudales reducidos de nitrógeno, lo que favorece una mayor concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente recuperada.

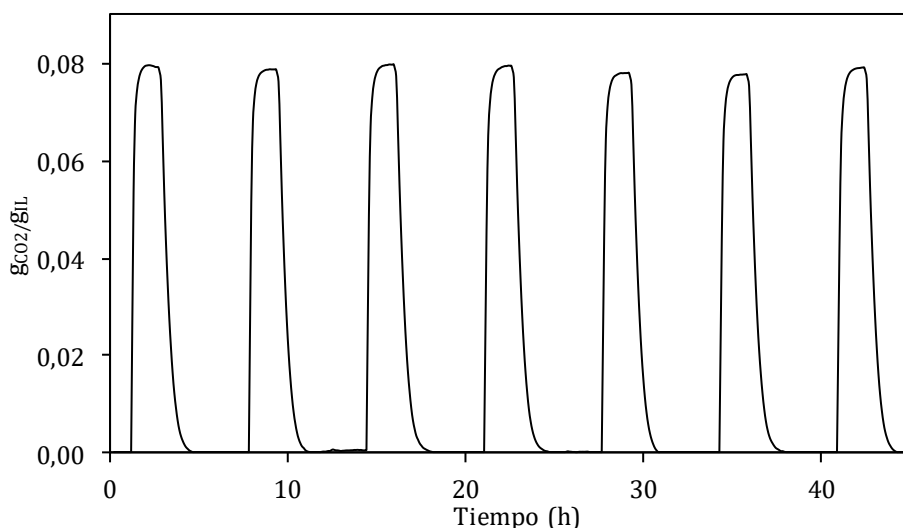
**Tabla 6.3:** Tiempos de regeneración para ENIL-[bmim][acetato] en diferentes condiciones de caudal y temperatura.

T (°C)	Caudal N <sub>2</sub> (mL/min)	t <sub>reg</sub> <sup>[a]</sup> (min)
30	100	289
30	25	311
60	100	62
60	25	79

[a] Tiempo requerido para alcanzar un 97% de la regeneración.

Por último, se han realizado una serie de ciclos de sorción-desorción empleando ENIL-[bmim][acetato]. La sorción se ha llevado a cabo a 30°C y una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 1bar, y la desorción ha tenido lugar a 1 bar y 60°C empleando una corriente de N<sub>2</sub> de 25 mL/min, condiciones óptimas obtenidas anteriormente.

Los resultados del ensayo se muestran en la **Figura 6.12**. La capacidad del material se mantiene inalterada a lo largo de los diferentes ciclos, indicando la efectiva regeneración del material ENIL, así como su estabilidad en la operación de captura de CO<sub>2</sub>.

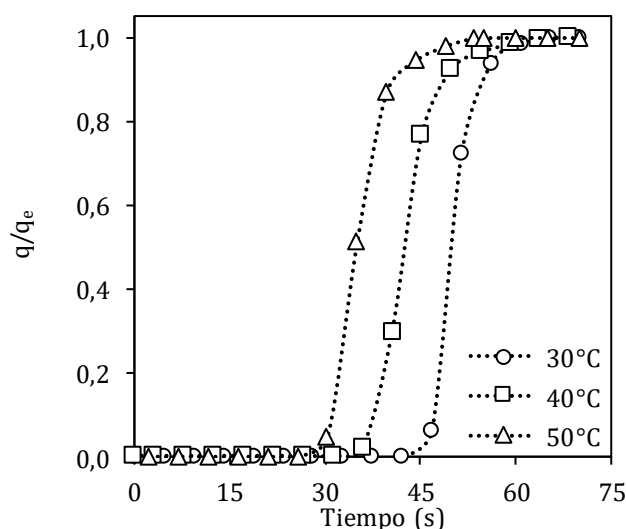


**Figura 6.12:** Ciclos de sorción-desorción de CO<sub>2</sub> empleando ENIL-[bmim][acetato] a 1 bar (sorción: 30°C; desorción: 60°C, 25 mL/min N<sub>2</sub>)

Esta gran estabilidad, y la capacidad de regenerar el material en condiciones suaves, hace que el material ENIL sea un gran candidato para la aplicación de captura de CO<sub>2</sub> en operaciones de lecho fijo.

## 6.4 Experimentos de sorción de CO<sub>2</sub> en columna de lecho fijo

Se han llevado a cabo experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en lecho fijo empleando ENIL-[bmim][acetato]. La **Figura 6.13** muestra las curvas de rotura obtenidas con una presión parcial de CO<sub>2</sub> a la entrada de 0,15 bar y unas temperaturas de 30, 40 y 50°C. Por otra parte, la **Tabla 6.4** recoge los parámetros característicos de una operación de adsorción en lecho fijo obtenidos a partir de las curvas de rotura.



**Figura 6.13:** Curvas de rotura para ENIL-[bmim][acetato] a una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0.15 bar y diferentes temperaturas.

Como era de esperar, las capacidades de sorción de CO<sub>2</sub> ( $q_e$ ) del material ENIL en el lecho fijo son muy similares a las obtenidas en los análisis gravimétricos (0,051 g/g<sub>LI</sub> en lecho fijo, 0,049 g/g<sub>LI</sub> en gravimetría). Es necesario destacar que las capacidades de sorción que se obtienen por volumen de lecho para el ENIL-[bmim][acetato] (20,1 mg/cm<sup>3</sup>) son competitivas comparadas con las reportadas para otros materiales distintos en bibliografía, como carbones activos (16 mg/cm<sup>3</sup>) (Hauchhum, 2015) o geles de sílice (9,8 mg/cm<sup>3</sup>) (Li, 2016).

Como se puede ver en la **Figura 6.13**, las curvas de rotura presentan una pendiente muy inclinada, lo que indica unas longitudes de la zona de transferencia de materia ( $h_{ZTM}$ ) estrechas y unos valores elevados de la fracción de lecho utilizado ( $f$ ), alcanzando valores de 0,91 a 30°C.

**Tabla 6.4: Parámetros obtenidos a partir de las curvas de rotura de adsorción de CO<sub>2</sub> en lecho fijo para ENIL-[bmim][acetato]**

$T$ (°C)	$t_b$ (s)	$t_{0,95}$ (s)	$q_e$ (g/g <sub>ENIL</sub> )	$q_e$ (g/g <sub>LI</sub> )	$q_e$ (g/cm <sup>3</sup> )	$h_{ZTM}$ (cm)	$f$
30	46,5	56,5	0,036	0,051	0,020	1,4	0,91
40	37,0	52,5	0,029	0,041	0,018	2,4	0,85
50	30,5	44,5	0,023	0,033	0,015	2,5	0,84

Un análisis del efecto de la temperatura revela que, un incremento en esta, reduce los tiempos de rotura obtenidos ( $t_b$ ). Esto ocurre como consecuencia de la reducción en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del material a temperaturas más altas. Por otra parte, el incremento de la temperatura también provoca un ensanchamiento de la zona de transferencia de materia, debido al aumento volumétrico que experimenta la corriente de entrada gaseosa con la temperatura de operación. Este efecto de la temperatura se puede observar comúnmente en operaciones de adsorción de gases con carbones activos (Lemus, 2012).

## **7. ABSORCIÓN QUÍMICA**

### **DE CO<sub>2</sub> EN AHA-LIs**





En este capítulo se evalúa el fenómeno de absorción química/física de CO<sub>2</sub> de dos líquidos iónicos basados en aniones heterocíclicos apróticos (AHA-LI), tri-hexil, tetradecilfosfonio 2-cianopirrol ([P666,14][2-CN<sub>2</sub>Pyr]), y tri-etil, octilfosfonio 2-cianopirrol ([2228][2-CN<sub>2</sub>Pyr]), desarrollándose materiales avanzados basados en estos líquidos iónicos con objeto de mejorar su comportamiento para la captura de CO<sub>2</sub>.

Para ello, se han realizado estudios gravimétricos de absorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas y presiones parciales de CO<sub>2</sub> para obtener las correspondientes isothermas de absorción. Se han ajustado estas isothermas a un modelo termodinámico de absorción propuesto por Goodrich et al. (Goodrich, 2011) que permite estimar las constantes de Henry y de equilibrio de reacción química del sistema, mediante las cuales se hace un análisis de las contribuciones de la absorción física y química a la capacidad total del sistema.

La cinética del proceso de absorción química ha sido evaluada mediante un procedimiento “in-situ” de espectroscopia infrarroja en un reactor gas-líquido Golden Gate equipado con un sensor FTIR-ATR, recogiendo en tiempo real las señales características de los reactivos y productos que intervienen en la reacción. Estos perfiles de composición han sido ajustados a un modelo de absorción-reacción para estimar los parámetros cinéticos del proceso (constantes cinéticas de reacción y coeficientes de difusión).

Se han preparado materiales ENIL empleando AHA-LIs, estos materiales han sido probados en experimentos gravimétricos de sorción y desorción de CO<sub>2</sub> para analizar cómo afecta el encapsulamiento del LI al proceso de captura. Por último, estos materiales se han utilizado en una operación de captura de CO<sub>2</sub> en columna de lecho fijo.

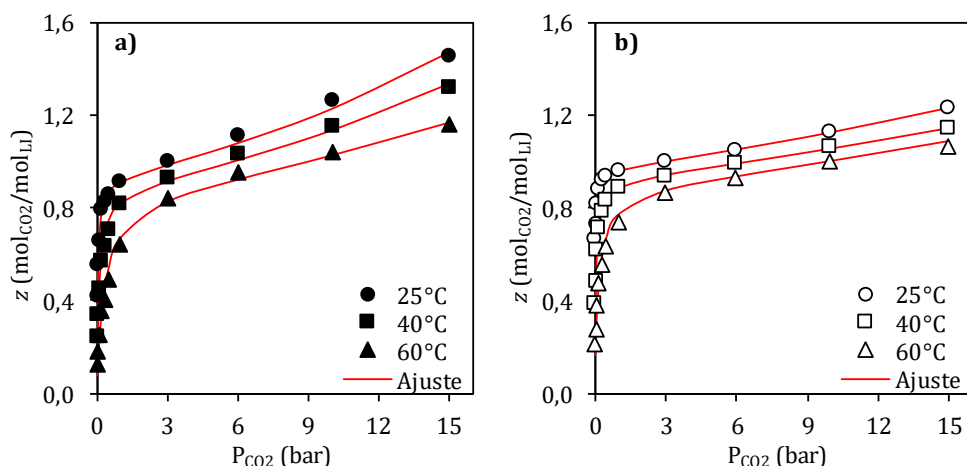
## 7.1 Estudio gravimétrico de absorción de CO<sub>2</sub>

En primer lugar, se ha evaluado la solubilidad del CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNPy] y [P2228][2-CNPy] mediante gravimetría empleando la MSB. Los experimentos se han llevado a cabo a tres diferentes temperaturas (25, 40 y 60°C) y presiones parciales de CO<sub>2</sub> entre 0,03 y 15 bar. Las isothermas de absorción resultantes se recogen en la **Figura 7.1**.

Las isothermas obtenidas se han ajustado a un modelo termodinámico propuesto por Goodrich et al. para este tipo de LIs (Goodrich, 2011). Este modelo (**Ec. 7.1**) cuantifica la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida como la suma de dos contribuciones.

$$z = \frac{P_{CO_2}/K_H}{1 - P_{CO_2}/K_H} + \frac{K_{eq}P_{CO_2} c}{1 + K_{eq}P_{CO_2}} \quad \text{Ec. 7.1}$$

De esta manera los moles de CO<sub>2</sub> absorbidos por mol de LI (**z**) son la suma de un primer término, el cual describe el CO<sub>2</sub> absorbido físicamente a partir de la constante de Henry (**K<sub>H</sub>**) del CO<sub>2</sub> y la presión parcial del mismo en la fase gas (**P<sub>CO2</sub>**), y un segundo término que hace referencia al CO<sub>2</sub> que ha reaccionado con el LI, calculado a partir de la constante de equilibrio químico (**K<sub>eq</sub>**). El modelo además considera que no todo el LI presente en el sistema es capaz de reaccionar con el CO<sub>2</sub>, por lo que incluye el parámetro **c** que representa la fracción de LI disponible, y que por lo tanto puede reaccionar con el CO<sub>2</sub>. El ajuste de la **Ec. 7.1** a las isothermas de absorción de CO<sub>2</sub> para los dos AHA-LIs estudiados se muestra en la **Figura 7.1**.



**Figura 7.1** Isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNPyrr] (a) y [P2228][2-CNPyrr] (b) a 25,40 y 60 °C y el correspondiente ajuste a la Ec. 7.1.

El modelo ajusta razonablemente bien las isotermas obtenidas experimentalmente. Los resultados derivados del ajuste de las isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> a la Ec. 7.1 para ambos compuestos se encuentran recogidos en la **Tabla 7.1**.

**Tabla 7.1:** Parámetros obtenidos del ajuste de las isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> a la Ec. 7.1

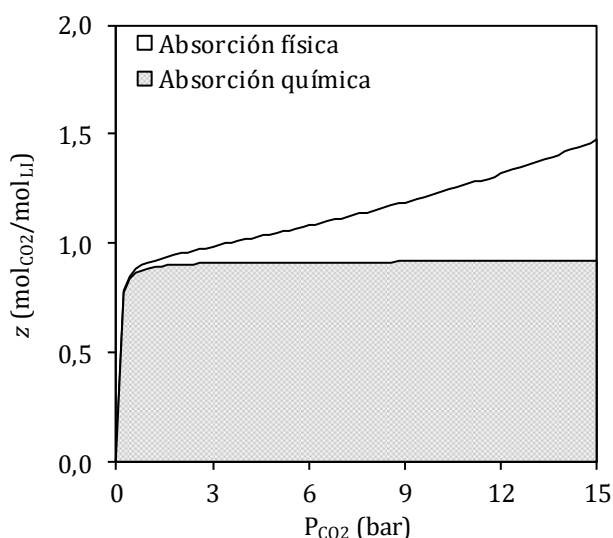
LI	T (°C)	$K_H$ (bar)	$K_{eq}$	$c$	$R^2$	Error <sup>[a]</sup> (%)
[P666,14][2-CNPyrr]	25	42,0	27,0	0,92	0,996	1,8
	40	47,0	10,5	0,87	0,994	4,4
	60	60,0	3,3	0,85	0,993	10,7
[P2228][2-CNPyrr]	25	69,7	54,5	0,96	0,998	0,7
	40	80,3	18,4	0,92	0,999	0,7
	60	85,0	6,1	0,88	0,995	5,4

[a] error porcentual absoluto medio

En cuanto a los valores de constantes de Henry, en la bibliografía podemos encontrar como Gurkan et al. estima mediante técnica infrarroja un valor para el [P666,14][2-CNPyrr] de 62 bar a 23 °C (Gurkan, 2010a) mientras que Kilaru et al. miden constantes de Henry entre 30 y

40 bar para la absorción física de CO<sub>2</sub> en LIs con catión [P666,14] (Kilaru, 2008b), valores cercanos a los obtenidos mediante la **Ec. 7.1** (42 bar). En cuanto al equilibrio químico, Seo et al. emplea el modelo descrito para el ajuste de la absorción química de CO<sub>2</sub> por parte de [P666,14][2-CNPy] a bajas presiones (< 1 bar) obteniendo un valor de 14 para la constante de equilibrio y de 0,92 para *c* en condiciones similares de trabajo (Seo, 2014b), valores similares a los encontrados en la **Tabla 7.1**.

Una de las ventajas de ajustar las isotermas de absorción al modelo propuesto es el desglose de las contribuciones física y química a la cantidad total de CO<sub>2</sub> absorbida. En la **Figura 7.2** se muestra la cantidad física y química de CO<sub>2</sub> absorbidas en [P666,14][2-CNPy] a 25°C según la **Ec. 7.1**. A presiones parciales de CO<sub>2</sub> inferiores a 1 bar, la curva presenta una pendiente muy inclinada, que se debe prácticamente en su totalidad a la absorción química del CO<sub>2</sub> por parte del LI, mientras que la absorción física en estas condiciones representa en torno al 3% de la cantidad total absorbida. Por lo que, en estas condiciones, el sistema está claramente controlado por la reacción química, alcanzándose capacidades cercanas a la máxima teórica dada por la estequiometría 1:1 de la reacción química del LI con el CO<sub>2</sub> (Gurkan, 2010b). A presiones más elevadas el LI ha alcanzado su máxima capacidad de absorción química, por lo que el sistema exhibe un incremento lineal de la solubilidad de CO<sub>2</sub> propio de sistemas con absorción física.

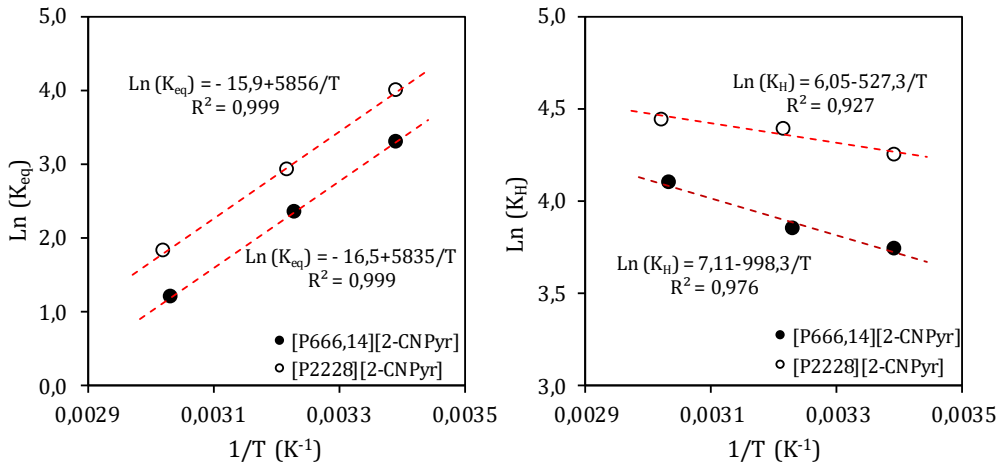


**Figura 7.2:** Isoterma de absorción de CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNPy] a 25°C como suma de las contribuciones de la absorción física y química.

Un análisis del efecto de la temperatura sobre las constantes de equilibrio químico se muestra en la **Figura 7.3**, donde se puede ver un diagrama de Van't Hoff en el que los valores de las constantes obtenidos para ambos LIs se han ajustado a la **Ec. 7.2**

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Ec. 7.2}$$

En la **Figura 7.3** se observa como un incremento en la temperatura desplaza el equilibrio químico formado hacia los reactivos, reduciendo la cantidad de CO<sub>2</sub> enlazada al LI (Gurkan, 2010a), por otra parte, se puede ver como el [P2228][2-CNPy] presenta unas constantes de equilibrio más elevadas.



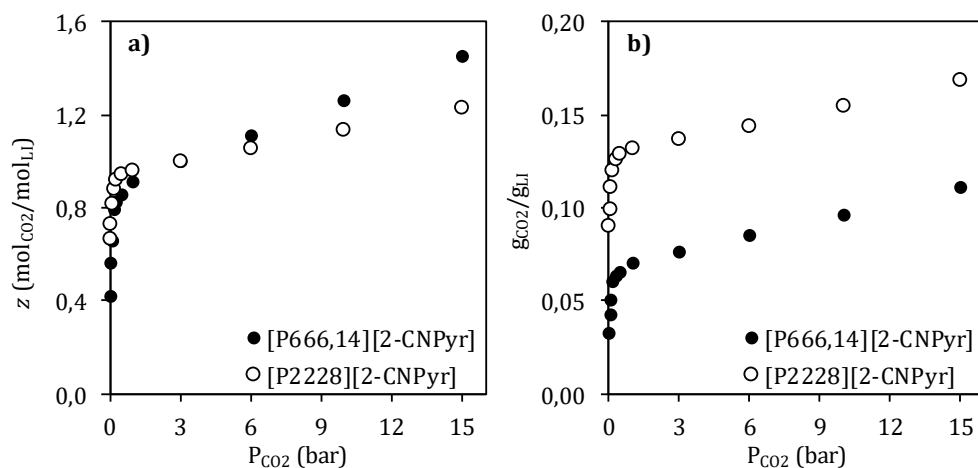
**Figura 7.3. Diagrama de Van't Hoff para las constantes de equilibrio químico (izquierda) y constantes de Henry (derecha) para los sistemas CO<sub>2</sub>-AHA-LI estudiados.**

Un análisis de la entalpía y la entropía del proceso (**Tabla 7.2**) muestra que la exotermicidad de la reacción determina la espontaneidad del proceso en el intervalo de temperaturas estudiadas, obteniendo idénticos valores de entalpía de reacción para ambos LI de -48 KJ/mol, muy similar al valor reportado en bibliografía de -53 KJ/mol obtenida experimentalmente por calorimetría (Gurkan, 2010a). Como puede observarse, los valores de la constante de equilibrio químico dependen en menor medida de la entropía del proceso, donde la disminución de la entropía asociada a la reacción es mayor al incrementarse el tamaño del catión. Esta diferencia en los valores de  $\Delta S$  puede interpretarse en relación a una reorientación del catión durante el proceso de captura de CO<sub>2</sub>, que será mayor para un catión más voluminoso (Seo, 2015).

**Tabla 7.2: Valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  calculados para la reacción química de los AHA-LIs con el CO<sub>2</sub>**

LI	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
[P666,14] [2-CNPy]	-48,5	-137,2
[P2228] [2-CNPy]	-48,7	-132,2

La **Figura 7.3** también muestra la influencia de la temperatura en las constantes de Henry de CO<sub>2</sub> en los dos AHA-LIs estudiados. Las constantes de Henry para el [P666,14][2-CNPyrr] son más elevadas, como es de esperar para la absorción física de CO<sub>2</sub> donde el incremento de la longitud en las cadenas alquílicas del catión aumenta la solubilidad (Mejia, 2013). Esta relación implica que, si comparamos las isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> a una temperatura dada para ambos LIs (**Figura 7.4a**), a bajas presiones sea el [P2228][2-CNPyrr] quien presenta mayor capacidad de absorción debido a que el equilibrio químico está más desplazado hacia productos. Sin embargo, según se incrementa la presión parcial de CO<sub>2</sub>, la mayor solubilidad física del [P666,14][2-CNPyrr] (como se puede ver por la mayor pendiente en la isoterma), hace que la capacidad molar sea mayor para este LI. Sin embargo, es necesario recalcar que, la gran diferencia de peso molecular que existe entre ambos LIs (575 vs 322 g/mol) provoca que la captura de CO<sub>2</sub> en términos másicos por parte del [P2228][2-CNPyrr] sea casi del doble respecto a su homólogo de mayor peso molecular (**Figura 7.4b**).

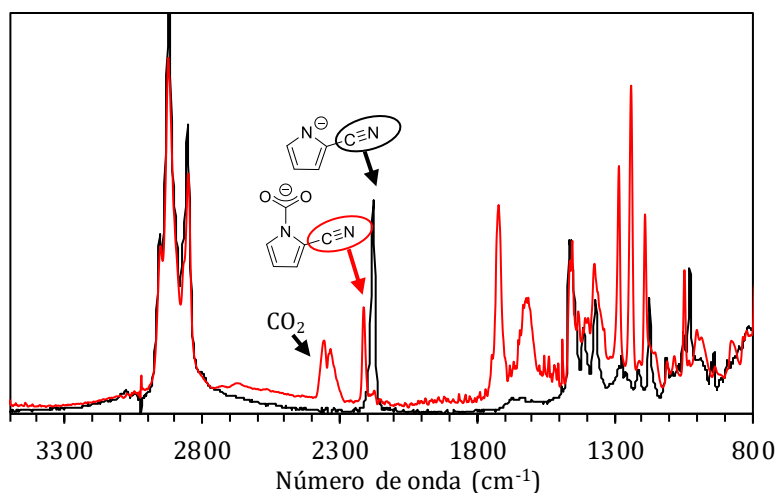


**Figura 7.4:** Comparativa de las isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNPyrr] y [P2228][2-CNPyrr] a 25°C por mol de LI (a) y por g de LI (b).

## 7.2 Análisis del proceso de captura química de CO<sub>2</sub> mediante FTIR-ATR

Se ha llevado a cabo el análisis de la absorción química de CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CN<sup>-</sup>Pyr] mediante experimentos en un reactor gas-liquido Golden Gate equipado con un sensor FTIR-ATR. Los experimentos han sido realizados a diferentes temperaturas (25, 40, 60 y 80°C) y presiones parciales de CO<sub>2</sub> (de 0,5 a 5 bar).

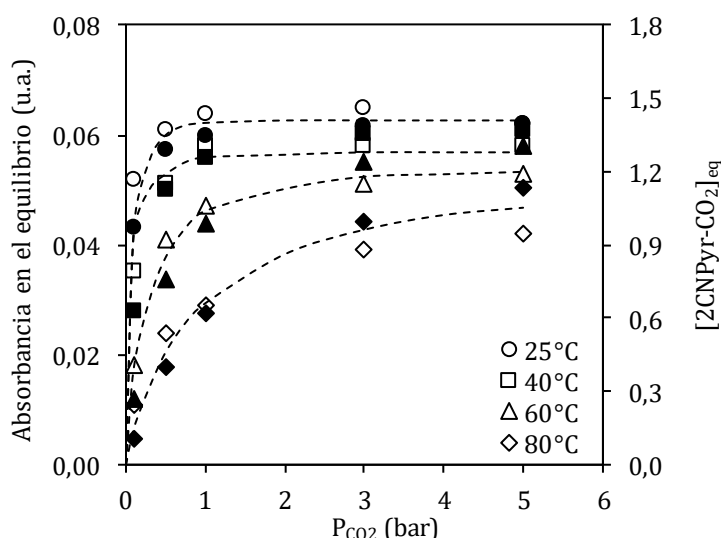
En la **Figura 7.5** se muestra el espectro infrarrojo del [P666,14][2-CN<sup>-</sup>Pyr] puro y tras su exposición a una corriente de CO<sub>2</sub> a 25°C y 2 bar de presión. El AHA-LI puro muestra una banda característica a 2180 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la tensión vibracional del grupo ciano. Una vez reacciona con el CO<sub>2</sub>, este grupo ciano del complejo formado por el anión y el CO<sub>2</sub> presenta una señal a 2210 cm<sup>-1</sup>. Por otra parte, entre 2300 y 2400 cm<sup>-1</sup> podemos encontrar la señal correspondiente al CO<sub>2</sub> disuelto en el medio. En bibliografía podemos encontrar una asignación de señales completa del espectro infrarrojo del compuesto (Gurkan, 2010a).



**Figura 7.5:** Espectro infrarrojo de una muestra de [P666,14][2-CN<sup>-</sup>Pyr] antes (negro) y después (rojo) de su exposición a una corriente de CO<sub>2</sub> a una temperatura de 25°C y 2 bar de presión.

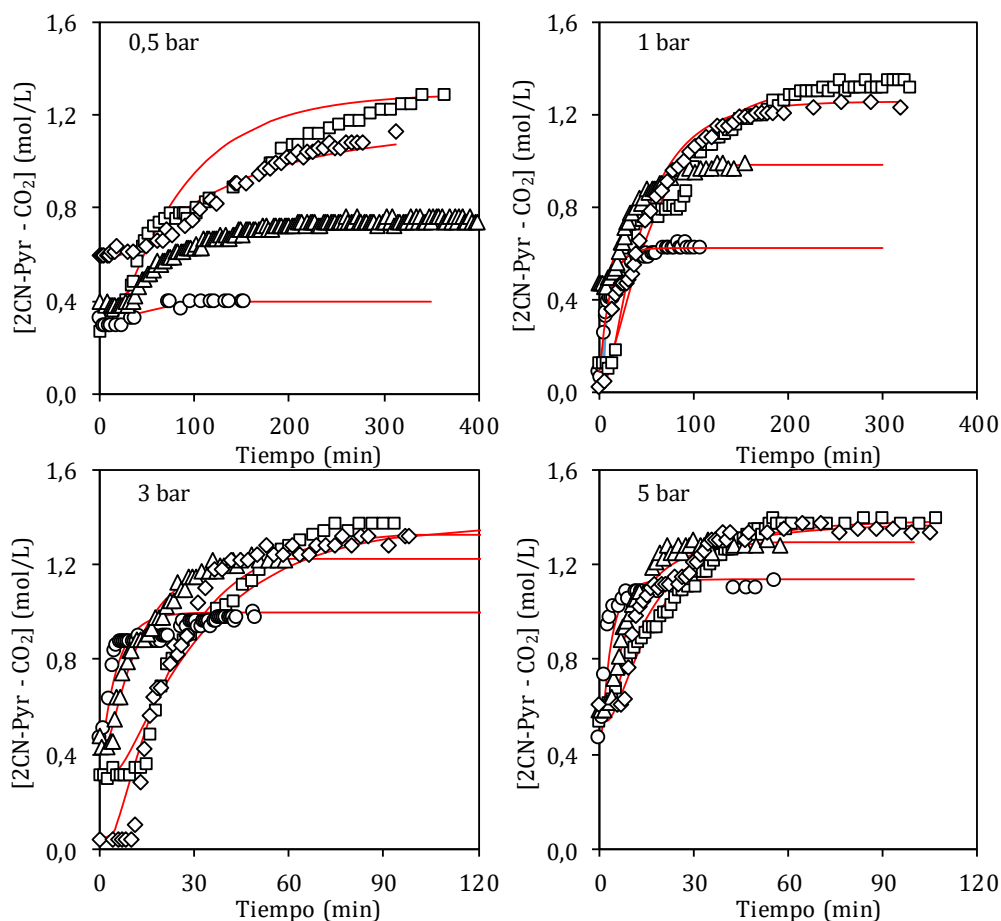


El empleo de estas señales características de cada uno de los componentes del sistema permite seguir simultáneamente los procesos de absorción química y física de CO<sub>2</sub> que están teniendo lugar. En este trabajo, la monitorización del proceso de la reacción química se ha efectuado a partir de la señal situada a 2210cm<sup>-1</sup> correspondiente a la formación del complejo entre el CO<sub>2</sub> y el [P666,14][2-CNPyrr], el cual se ha monitorizado en tiempo real durante la realización de los experimentos de absorción, para así obtener las correspondientes curvas cinéticas. En primer lugar, se comparan las absorbancias obtenidas en el equilibrio con las concentraciones obtenidas a partir de la Ec. 7.1 del producto de la reacción (2CNPyrr-CO<sub>2</sub>) a cuatro temperaturas distintas (25, 40, 60 y 80°C) en un intervalo de 0,15 a 6 bar de  $P_{CO_2}$  (Figura 7.6).



**Figura 7.6:** Absorbancia de la señal a 2210cm<sup>-1</sup> una vez alcanzado el equilibrio a diferentes temperaturas (25,40,60 y 80°C) (símbolos blancos) comparada con su correspondiente concentración del complejo (mol/L) calculada mediante la Ec. 7.1 en las mismas condiciones (símbolos negros)

Se puede observar la buena correlación que existe entre ambas magnitudes, lo que nos permite calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido químicamente en el AHA-LI a partir de las absorbancias recogidas en las curvas cinéticas del proceso de captura de CO<sub>2</sub>. La **Figura 7.7** recoge las curvas cinéticas obtenidas expresadas como concentración del complejo de reacción formado entre el CO<sub>2</sub> y el LI a las diferentes temperaturas (25, 40, 60 y 80°C) y presiones parciales estudiadas (0.5, 1, 3 y 5 bar).



**Figura 7.7:** Curvas cinéticas de la concentración (mol/L) del complejo de reacción formado a distintas presiones y temperaturas (25 (□), 40 (◇), 60 (Δ) y 80°C (○) medidas mediante Golden-Gate ATR-FTIR. Las líneas rojas representan los ajustes del modelo de absorción-reacción propuesto.

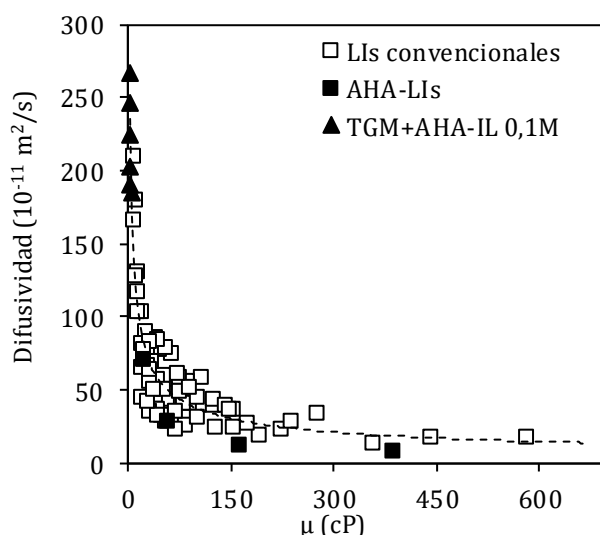
Los resultados obtenidos se han ajustado al modelo de absorción-reacción mediante la metodología propuesta en la **sección 3.3** (pág. 61) del documento. Recordar que las curvas aquí descritas corresponden a las concentraciones locales recogidas en el fondo del reactor, donde está situado el analizador infrarrojo y no a la concentración total en el medio.

Una vez llevado a cabo el ajuste (**Figura 7.7**) de los datos al modelo, los valores de la constante cinética de reacción química ( $k_1$ ) y del coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> en el medio ( $D_{CO_2}$ ) se presentan en la **Tabla 7.3** junto con diferentes parámetros de ajuste. Los valores para la constante inversa de reacción química ( $k_{-1}$ ) y coeficientes de difusión del LI y el complejo ( $D_{LI}$ ,  $D_{CLI}$ ) pueden encontrarse en el **Anexo D**.

**Tabla 7.3: Resultados del ajuste del modelo cinético de absorción-reacción a las curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> medidas experimentalmente mediante Golden-Gate ATR-FTIR**

P <sub>CO2</sub> (bar)	T (°C)	$k_1$ (L/mol s)	$D_{CO_2}$ (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup>	DS
0,5	25	0,8	6,7	0,961	0,063
0,5	40	1,2	16,0	0,974	0,032
0,5	60	2,7	13,0	0,974	0,014
0,5	80	4,9	51,0	0,908	0,015
1	25	0,8	8,5	0,914	0,085
1	40	1,5	8,3	0,976	0,056
1	60	3,4	16,0	0,989	0,021
1	80	5,5	64,0	0,976	0,027
3	25	0,9	5,1	0,985	0,051
3	40	1,4	12,0	0,975	0,076
3	60	3,4	23,0	0,985	0,032
3	80	6,9	65,0	0,85	0,038
5	25	1,0	8,4	0,971	0,038
5	40	1,7	12,0	0,943	0,053
5	60	3,0	29,0	0,986	0,031
5	80	6,2	71,0	0,935	0,050

El modelo propuesto reproduce de una manera razonable los resultados experimentales de absorción química de CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas y presiones parciales estudiados ( $R^2$ : 0,85-0,99; DS: 0,021-0,085). En cuanto a los valores de difusividad obtenidos, si añadimos estos valores a la comparativa frente a la viscosidad para LIs que presentan absorción física (**Figura 4.10**; pág. 98), los valores estimados mediante ATR-FTIR son consistentes con los de la bibliografía, mostrando una dependencia similar con la viscosidad independientemente de la naturaleza del absorbente.

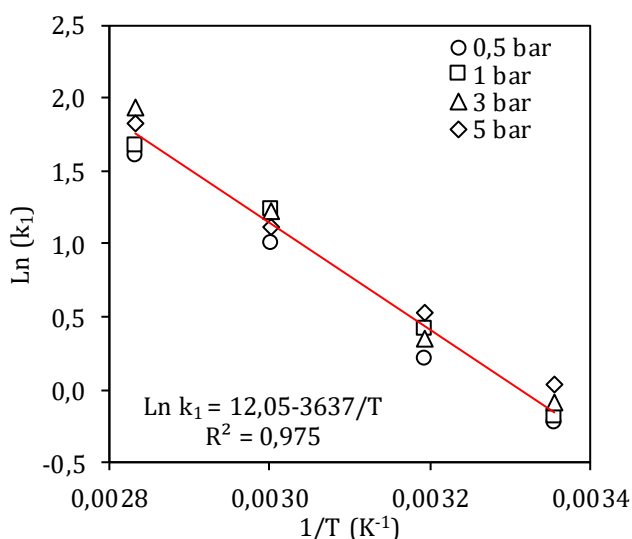


**Figura 7.8:** Valores de difusividad del CO<sub>2</sub> en diversos LIs frente a su viscosidad. Ref: LIs convencionales (Camper, 2006; Hou, 2007; Morgan, 2005; Shiflett, 2005) , y [P66614][2-CNPy] (0.1M) en TGM (Gurkan, 2013)

Es evidente que el valor de la viscosidad del LI determina el proceso de difusión del CO<sub>2</sub> en el medio de reacción, donde un incremento de la viscosidad reduce drásticamente la velocidad de difusión.

Las constantes cinéticas obtenidas ( $k_1$ ) han sido ajustadas a la ecuación de Arrhenius (**Figura 7.9**). El valor de la presión no tiene un efecto apreciable sobre los valores obtenidos. Se calcula un valor para la

energía de activación de la reacción de 30 kJ/mol, mientras que estudios previos del LI [P66614][2-CNPy] diluido (0,1 M) en tetra etilenglicol dimetil éter (TGM) estiman una energía de activación de 11 kJ/mol (Gurkan, 2013). Esta gran diferencia puede deberse tanto al efecto que tenga el enorme factor de dilución empleado por Gurkan *et al.*, como al efecto del disolvente sobre la cinética de reacción. Además, en las condiciones estudiadas, el control del fenómeno de difusión del CO<sub>2</sub> provoca que el modelo presente una baja sensibilidad matemática al ajuste de las constantes cinéticas de reacción química.



**Figura 7.9: Diagrama de Arrhenius para las constantes cinéticas de reacción química del CO<sub>2</sub> con [P666,14][2-CNPy] obtenidas a diferentes presiones parciales de CO<sub>2</sub>**

Los parámetros cinéticos obtenidos permiten además comparar las velocidades relativas de los procesos de absorción física y química. Por ejemplo, en las condiciones de 25°C y 1 bar de presión parcial de CO<sub>2</sub> el modelo de difusión-reacción estima que en las etapas iniciales del proceso ( $t=1\text{min}$ ) y en un segmento del fluido cercano a la superficie (donde se espera existan menos problemas difusionales), la velocidad de reacción química presenta un valor de  $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$  mientras que

la correspondiente a la difusión toma un valor de  $5,7 \cdot 10^{-4}$  mol/L·min. Esta diferencia de dos órdenes de magnitud indica que el proceso de absorción química de CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNPy] en estas condiciones está fuertemente controlado por la difusión. Un incremento en la temperatura de operación mejora de manera significativa el proceso de difusión, y por lo tanto la velocidad global del proceso. Sin embargo, esta opción está limitada por la termodinámica del proceso (puesto que disminuye la capacidad de absorción del sistema) y el incremento en los costes de operación. De igual manera, la presión favorece el proceso de difusión, ya que una cantidad de CO<sub>2</sub> mayor disuelta reduce la viscosidad del medio de reacción, si bien esta opción incrementaría significativamente los costes de operación de captura.

La dilución del sistema con un disolvente de baja viscosidad como el tetra etilenglicol dimetil éter (TGM) se ha empleado en bibliografía para reducir las limitaciones difusionales (Gurkan, 2013); así se puede observar en la **Figura 7.8** cómo estos sistemas presentan elevados valores de difusividad. Sin embargo, la incorporación de un disolvente en el sistema en las proporciones propuestas por Gurkan *et al.*, es de esperar que también supongan un notable incremento en los costes de operación del proceso.

### 7.3 Captura de CO<sub>2</sub> mediante materiales AHA-ENIL

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto el control de la etapa de difusión en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante AHA-LIs. En este apartado, con el objetivo de reducir las limitaciones cinéticas debidas a la transferencia de materia, se van a preparar materiales ENIL con los AHA-LIs y evaluar su comportamiento en la captura de CO<sub>2</sub>.

#### 7.3.1 Preparación y caracterización de los materiales AHA-ENIL

Las submicrocápsulas empleadas coinciden con las usadas en el capítulo anterior para preparar los materiales ENIL con [bmim][acetato], por lo que la caracterización completa del soporte carbonoso se puede encontrar en la **sección 6.1** (pág. 122) del documento.

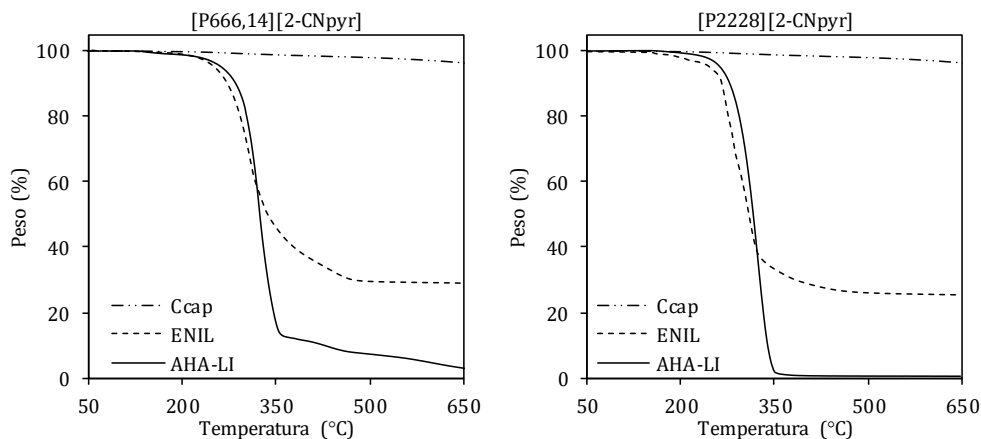
Como se ha visto anteriormente, el contenido en LI de los materiales ENIL puede ser determinado de una manera sencilla y precisa mediante el contenido en nitrógeno elemental de las muestras empleando análisis elemental. Los resultados del análisis de las muestras de ENIL preparadas se muestran en la **Tabla 7.4**.

**Tabla 7.4: Análisis elemental del soporte y los materiales AHA-ENIL preparados**

Análisis elemental	C <sub>cap</sub>	ENIL-[P666,14][2-CNPyrr]	ENIL-[P2228][2-CNPyrr]
%C	90,6	80	72
%H	1,2	9,3	8,4
%N	0,1	3,3	6,35
% LI	-	65	71

Los resultados determinan el contenido en LI del 65% en peso para ENIL-[P666,14][2-CNPy] y del 71% para el ENIL-[P2228][2-CNPy]. Se ha estimado el área específica BET de las muestras mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Los ensayos revelan el mismo comportamiento que para el resto de materiales ENIL preparados anteriormente, donde la estructura porosa altamente desarrollada del soporte (1750 m<sup>2</sup>/g) queda completamente bloqueada por la presencia del LI.

Se ha evaluado la estabilidad térmica de los materiales bajo atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Los resultados se pueden encontrar en la **Figura 7.10**. Se puede observar cómo la incorporación del LI al soporte carbonoso no reduce la estabilidad térmica del mismo, además de confirmar que los materiales son estables por encima de la temperatura máxima de trabajo en los experimentos (80°C).

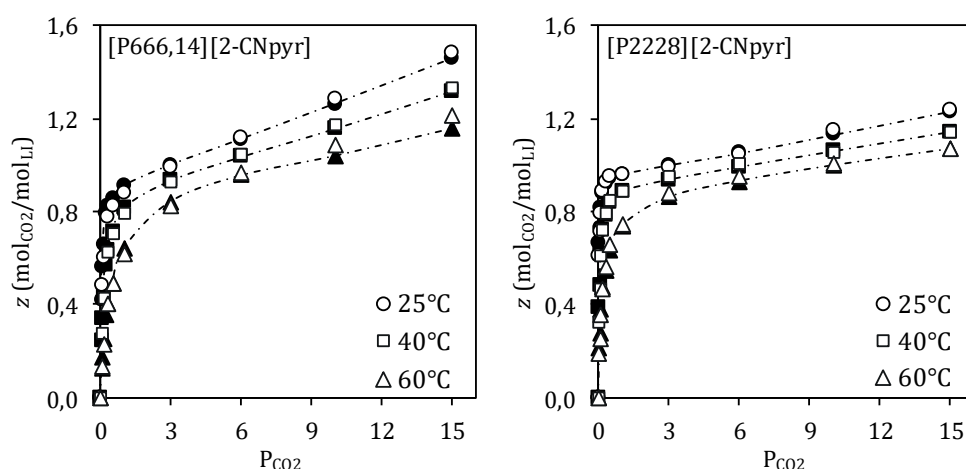


**Figura 7.10: Análisis termogravimétrico bajo atmosfera de N<sub>2</sub> entre 50 y 650°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min para el soporte, los AHA-LIs y los materiales AHA-ENILs preparados.**



### 7.3.2 Estudios gravimétricos de sorción de CO<sub>2</sub>

Los materiales AHA-ENIL preparados han sido estudiados en la operación de captura de CO<sub>2</sub>. Para ello se han realizado isothermas de sorción en un intervalo de presiones parciales de CO<sub>2</sub> entre 0.03 y 15 bar y tres temperaturas distintas (25, 40 y 60°C). Los resultados obtenidos pueden encontrarse en la **Figura 7.11** que incluye para su comparación, las isothermas de absorción obtenidas con los correspondientes LIs puros.

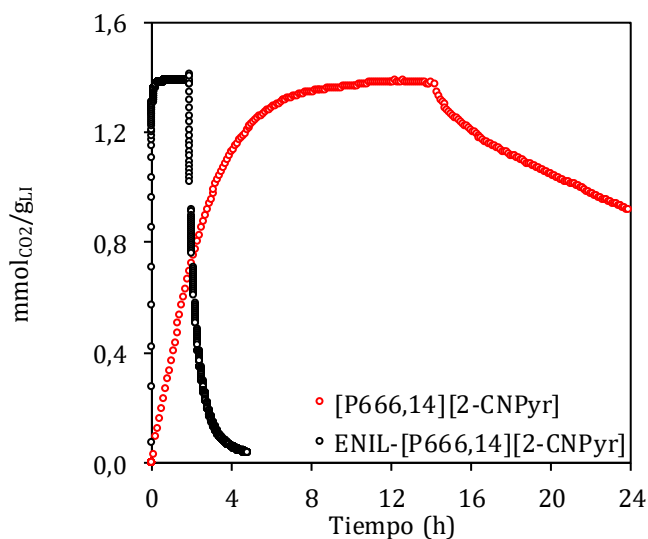


**Figura 7.11:** Isothermas de absorción de CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNpyr] y [P2228][2-CNpyr] (símbolos negros con línea) y su comparativa con ENIL-[P666,14][2-CNpyr] y ENIL-[P2228][2-CNpyr] (símbolos blancos) a 25, 40 y 60°C.

Los resultados obtenidos muestran una vez más la capacidad de los materiales de ENIL de mantener intactas las capacidades de absorción de los LIs encapsulados en su interior. En cuanto a los efectos de la temperatura y la presión de operación, son los mismos que los descritos para el AHA-LI puro dada la coincidencia de las isothermas de absorción de CO<sub>2</sub>.

En lo que respecta a la cinética del proceso, en la **Figura 7.12** se muestran las curvas cinéticas de absorción a 25°C y 1 bar de presión

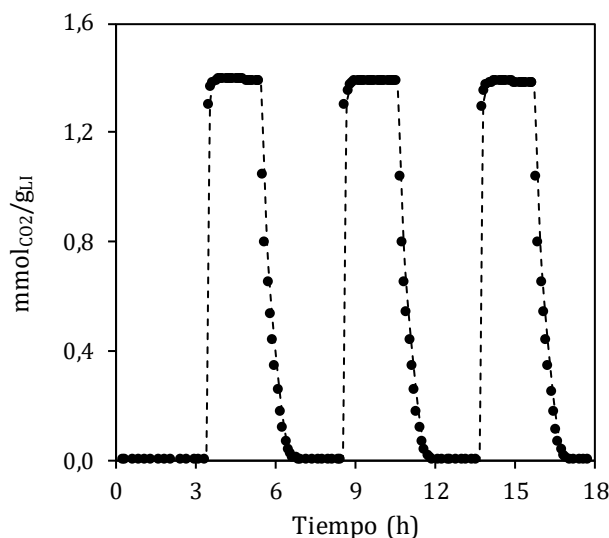
parcial de CO<sub>2</sub> para el LI puro [P666,14][2-CNPy] y el correspondiente material ENIL preparado.



**Figura 7.12:** Curvas cinéticas de sorción-desorción de CO<sub>2</sub> a 25°C y 1 bar para [P666,14][2-CNPy] y ENIL-[P666,14][2-CNPy].

La velocidad de absorción se incrementa drásticamente con el encapsulado del LI, reduciendo el tiempo necesario para la saturación de 12 h a unos 10 min. Este gran incremento se debe al aumento del área de contacto gas-líquido que experimenta el LI gracias a la discretización. Este efecto se observa asimismo en el proceso de desorción (**Figura 7.12**), donde el material se somete a una corriente de N<sub>2</sub> y un incremento de la temperatura hasta 60°C. El material ENIL, en estas condiciones de trabajo, libera todo el CO<sub>2</sub> quimisorbido en un tiempo aproximado de 100 min, hecho que contrasta con el comportamiento del LI puro en el cual tras 12 h en estas condiciones sólo ha recuperado el 35% de su capacidad inicial, debido a las importantes limitaciones difusionales en el medio.

Por último, se han llevado a cabo una serie de ciclos de sorción-desorción, siendo la sorción a 25°C y 1 bar de presión parcial de CO<sub>2</sub> y la desorción aumentando la temperatura a 60°C e introduciendo una corriente de 25 mL/min de nitrógeno. Los resultados se encuentran registrados en la **Figura 7.13**.

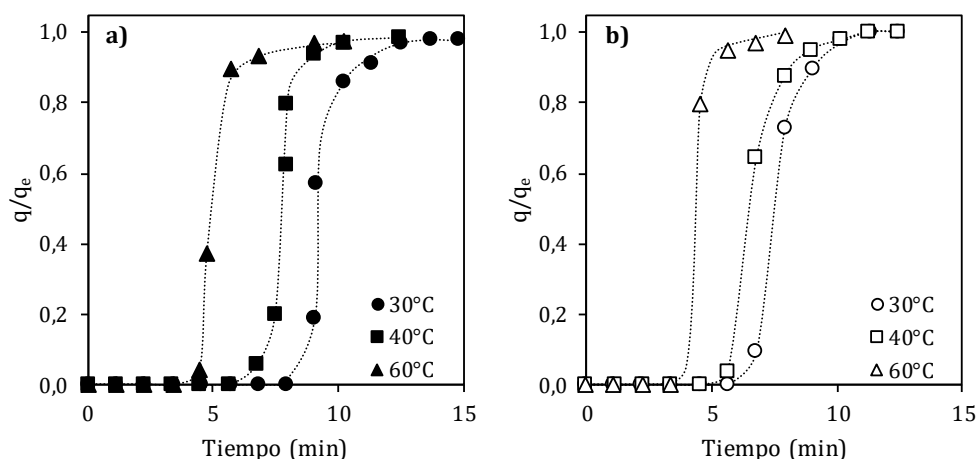


**Figura 7.13:** Ciclos de absorción-desorción en ENIL-[P666,14][2-CNPy] a 1 bar (absorción 25°C; desorción: 60°C, 25 mL/min N<sub>2</sub>)

El material ENIL no sólo es regenerado completamente entre cada uno de los ciclos realizados, sino que también mantiene su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> y su rápida cinética, demostrando una alta estabilidad a lo largo de los sucesivos ciclos, tal y como ocurría con los materiales funcionalizados con [bmim][acetato] preparados en el capítulo anterior.

### 7.3.3 Estudios en Lecho fijo

Los materiales AHA-ENIL preparados han sido empleados en experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en lecho fijo. La **Figura 7.14** muestra las curvas de rotura obtenidas usando una presión parcial de CO<sub>2</sub> a la entrada de 0,15 bar. Los experimentos han sido realizados a 30, 40 y 60°C.



**Figura 7.14:** Curvas de rotura de CO<sub>2</sub> en los materiales ENIL-[P666,14][2-CNPy](a) y ENIL-[P666,14][2-CNPy](b) a 30, 40 y 60°C y una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0.15 bar

En la **Tabla 7.5** se recogen las capacidades calculadas, así como otros parámetros de interés en la operación de lecho fijo obtenidas a partir de las curvas de rotura. Las capacidades obtenidas se aproximan a las medidas experimentalmente en gravimetría. Por ejemplo, a 40°C la capacidad estimada en el lecho fijo es de 0,067 g/g<sub>ENIL</sub> para una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0,15 bar, mientras que en gravimetría se han medido unas capacidades de 0,058 y 0,069 g/g<sub>ENIL</sub> a unas presiones parciales de 0,1 y 0,2 bar respectivamente. La comparativa entre ambos líquidos iónicos revela unas capacidades más elevadas en el caso del ENIL-[P2228][2-CNPy] (0,029 g/g<sub>ENIL</sub> frente a 0,075 g/g<sub>ENIL</sub> a 30°C), como era

de esperar dado el mayor desplazamiento a productos del LI a presiones parciales de CO<sub>2</sub> reducidas y al menor peso molecular del mismo. Esta diferencia no se ve reflejada en los tiempos de rotura obtenidos por la diferente masa de material empleada en los experimentos debido a su disponibilidad (0,869 g para ENIL-[P666,14][2-CNPyrr] y 0,276 g para ENIL-[P2228][2-CNPyrr]).

**Tabla 7.5: Parámetros obtenidos a partir de las curvas de rotura de sorción de CO<sub>2</sub> en lecho fijo para los materiales AHA-ENIL**

<i>LI</i>	<i>T</i> (°C)	<i>t<sub>b</sub></i> (min)	<i>t<sub>0,95</sub></i> (min)	<i>q<sub>e</sub></i> (g/g <sub>ENIL</sub> )	<i>q<sub>e</sub></i> (g/g <sub>LI</sub> )	<i>q<sub>e</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>h<sub>ZTM</sub></i> (cm)	<i>f</i>
[P666,14] [2-CNPyrr]	30	8,2	11,7	0,029	0,045	0,016	3,59	0,85
	40	6,6	9,2	0,025	0,038	0,014	3,39	0,86
	60	4,5	7,5	0,016	0,025	0,009	4,80	0,80
[P2228] [2-CNPyrr]	30	6,3	9,5	0,075	0,108	0,042	1,35	0,83
	40	5,7	9,0	0,067	0,095	0,037	1,47	0,82
	60	3,5	5,6	0,042	0,060	0,024	1,50	0,81

Un análisis de la cinética del proceso revela unas longitudes de la zona de transferencia de materia (*h<sub>ZTM</sub>*) estrechas, siendo menores para el caso del ENIL -[P2228][2-CNPyrr], que se pueden relacionar con una cinética de transferencia de materia más rápida en este material. Lográndose en ambos casos unos valores de la fracción de lecho utilizado (*f*) superiores al 80%. La temperatura juega un papel importante en el proceso de absorción, reduciendo los valores de capacidad obtenidos y por consiguiente los tiempos de rotura. Además, un incremento en la temperatura también provoca un ensanchamiento en la zona de transferencia de materia y reduce la fracción de lecho utilizado, como consecuencia del aumento del caudal volumétrico del gas que circula por la columna a mayores temperaturas.

Una comparativa con los resultados obtenidos para el ENIL-[bmim][acetato] muestra como este material presenta una capacidad intermedia a la de los AHA-ENIL (0,036 g/g<sub>ENIL</sub> a 30°C), y unas cinéticas similares ( $h_{ZTM}=1,40$ ;  $f=0,91$ ).

## **8. CONCLUSIONES**

---





## CONCLUSIONES

Los resultados de la investigación realizada contribuyen en aspectos relevantes en el avance de la aplicación de LIs a la captura de CO<sub>2</sub>. Desde el punto de vista metodológico, se han desarrollado y/o puesto a punto técnicas experimentales (gravimetría, espectroscopia ATR-FTIR, columna de lecho fijo) para el análisis de la termodinámica y cinética de las operaciones de absorción de CO<sub>2</sub> con LIs. Asimismo, se han propuesto y aplicados modelos teóricos para la estimación de constantes de equilibrio y constantes cinéticas de los fenómenos de absorción física y química estudiados. Además, se ha demostrado la utilidad de la aplicación de métodos de simulación molecular para el análisis del comportamiento de mezclas de LIs en la captura de CO<sub>2</sub>. En cuanto al avance del conocimiento, se ha demostrado la importancia de evaluar los aspectos cinéticos de los procesos de absorción física y/o química de CO<sub>2</sub> con LIs, ya que pueden condicionar la capacidad de separación de las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> basadas en LIs. En este sentido, se ha evaluado el desempeño de nuevos materiales, denominados LIs encapsulados (ENIL), en la captura de CO<sub>2</sub> por absorción química, demostrándose que permiten preservar las altas capacidades de absorción de los LIs, pero que aumentan drásticamente la velocidad del proceso. El desarrollo de esta tesis ha supuesto la consolidación de la línea de captura de CO<sub>2</sub> mediante operaciones de separación basadas en LIs en la Sección de Ingeniería Química de la UAM.

A partir del trabajo realizado en la investigación se pueden extraer las siguientes conclusiones parciales:

**Absorción física de CO<sub>2</sub> en LIs puros:** Ante la escasez y dispersión de los datos cinéticos sobre el proceso de captura de CO<sub>2</sub> en LIs se ha establecido una metodología experimental para la estimación precisa y reproducible de coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> en LIs mediante gravimetría. Se ha evaluado el efecto de distintas variables en el procedimiento, encontrándose, como parámetro clave para la obtención precisa de los coeficientes de difusión, la cantidad de absorbente empleada. Se han obtenido constantes de Henry y coeficientes de difusión de tres LIs de referencia, encontrando una reproducibilidad en el método entre el 5 y el 20%. Se ha comprobado que la estimación de los parámetros cinéticos es coherente con los datos encontrados en bibliografía y supone una mejora respecto a otros procedimientos gravimétricos. Se ha puesto de manifiesto cómo la viscosidad del LI es uno de los factores determinantes del valor de los coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub>. Por último, se ha adaptado la ecuación de Wilke-Chang para la estimación de difusividades de CO<sub>2</sub> en LIs mediante su ajuste a un conjunto de 67 puntos experimentales procedentes de 14 LIs de diferente naturaleza, obteniéndose unas predicciones con un error medio del 25%.

**Absorción física de CO<sub>2</sub> en mezclas de LIs:** Se ha puesto de manifiesto el efecto sinérgico de las mezclas de LIs sobre la absorción física de CO<sub>2</sub>. Se ha empleado el método COSMO-RS para una evaluación teórica previa de un amplio conjunto de sistemas LI-LI. Se ha estimado la constante de Henry para dos LIs de referencia y sus combinaciones con 200 LIs a distintas composiciones (para un total de 4000 valores de constantes de Henry calculadas). El análisis de las constantes de Henry

de las mezclas equimolares muestra desviaciones de la idealidad, con valores hasta un 20% superiores al esperado y que se pueden relacionar con el coeficiente de actividad de los LIs en la mezcla binaria, siendo de mayor interés aquellas mezclas binarias con fenómenos de mezcla desfavorables ( $\gamma_{Li} > 1$ ). El análisis experimental de este fenómeno en 10 mezclas binarias de LIs revela la fiabilidad del método COSMO-RS para la predicción de constantes de Henry en LIs puros y en mezclas de LIs, con un error del 12%. Se han obtenido solubilidades para mezclas equimolares que incrementan la absorción de CO<sub>2</sub> hasta un 50% respecto al ideal. Por último, un análisis en unidades másicas del proceso revela que, para dos de los casos estudiados, el valor de la solubilidad encontrado para la mezcla equimolar supera el de los dos componentes puros.

**Absorción química de CO<sub>2</sub> en LIs basados en acetato:** En este capítulo se demuestran las ventajas de emplear los líquidos iónicos encapsulados en procesos de captura química de CO<sub>2</sub>. Se prepara un material ENIL con un 71% en peso de LI, utilizando [bmim][acetato] como LI de referencia. Los análisis gravimétricos revelan que el LI conserva su alta capacidad de absorción (0,075 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/g<sub>LI</sub> a 1bar y 25°C), mejorando la cinética de absorción en dos órdenes de magnitud. El estudio de la desorción muestra cómo en el LI puro el proceso de desorción está controlado por la velocidad de transferencia de materia, mientras que en el material ENIL, el proceso de sorción es completamente reversible. El material preparado se puede regenerar completamente en condiciones suaves (60°C) y muestra una alta estabilidad en sucesivos ciclos de sorción-desorción. Experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en columna de lecho fijo dan lugar a curvas de rotura con una elevada pendiente, que ponen de manifiesto una zona de

transferencia de materia estrecha y altas fracciones de lecho utilizadas (85-90%).

**Absorción química de CO<sub>2</sub> en AHA-LIs:** A partir de medidas gravimétricas y un modelo termodinámico, se han obtenido las constantes de Henry y de equilibrio químico para dos AHA-LIs. Ambos LIs presentan un equilibrio muy favorecido, alcanzándose la máxima capacidad química de absorción a presiones parciales de CO<sub>2</sub> cercanas a 1 bar, siendo la absorción física despreciable a estas presiones. Un análisis de las constantes de equilibrio revela una reacción exotérmica (-48 KJ/mol) gobernada por la interacción entre el anión y el CO<sub>2</sub>. El catión tiene un efecto sobre las contribuciones entrópicas del proceso, favoreciéndose la absorción química de CO<sub>2</sub> en el LI con el catión menos voluminoso ( $K_{eq}$  54,5 frente a 27 a 25°C); sin embargo, el aumento de las cadenas alquílicas del catión tiene el efecto contrario sobre la absorción física ( $K_H$  de 42 bar frente a 70 bar a 25°C). Se ha desarrollado un procedimiento experimental de espectroscopia infrarroja para el seguimiento “in situ” del proceso de captura química de CO<sub>2</sub>. El análisis de los datos mediante un modelo cinético permite obtener constantes cinéticas de reacción química y de transferencia de materia en sistemas de captura química de CO<sub>2</sub> con AHA-LIs. Los resultados de difusividad del CO<sub>2</sub> obtenidos son similares a los de LIs convencionales de viscosidad parecida. Los valores de las constantes de reacción química muestran una alta velocidad de reacción en comparación con el proceso de difusión de CO<sub>2</sub>, que resulta en un control cinético del proceso por parte de la transferencia de materia. Por último, se han preparado materiales ENIL funcionalizados con un 65-71% en peso de AHA-LIs. Estudios gravimétricos a distintas temperaturas y presiones parciales de CO<sub>2</sub> muestran cómo la alta capacidad de absorción se mantiene, y se

incrementan tanto las cinéticas de absorción como de desorción, mostrando una alta estabilidad al uso. Finalmente, los materiales se han empleado satisfactoriamente en captura de CO<sub>2</sub> en columna de lecho fijo, donde han demostrado un desempeño cinético adecuado, con zonas de transferencia de materia estrecha y altas fracciones de lecho utilizado.



## **REFERENCIAS**

---





## **REFERENCIAS**

### **A**

- Abai, M., Atkins, M. P., Hassan, A., Holbrey, J. D., Kuah, Y., Nockemann, P., Oliferenko, A. A., Plechkova, N. V., Rafeen, S., Rahman, A. A., Ramli, R., Shariff, S. M., Seddon, K. R., Srinivasan, G. and Zou, Y. R. (2015). "*An ionic liquid process for mercury removal from natural gas.*" Dalton Transactions **44**(18): 8617-8624.
- Abbas, T., Chelappan, L. K., Motalib, M. I. A., Cheun, K. Y., Shah, S. N., Nazir, S., Hassan, A., Abai, M. B. and Khan, E. (2015). "*Stability and Performance of Physically Immobilized Ionic Liquids for Mercury Adsorption from a Gas Stream.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **54**(48): 12114-12123.
- Aboudi, J. and Vafaezadeh, M. (2015). "*Efficient and reversible CO<sub>2</sub> capture by amine functionalized-silica gel confined task-specific ionic liquid system.*" Journal of Advanced Research **6**(4): 571-577.
- Afzal, W., Liu, X. and Prausnitz, J. M. (2013). "*Solubilities of some gases in four imidazolium-based ionic liquids.*" Journal of Chemical Thermodynamics **63**: 88-94.
- Aki, S. N. V. K., Mellein, B. R., Saurer, E. M. and Brennecke, J. F. (2004). "*High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids.*" The Journal of Physical Chemistry B **108**(52): 20355-20365.
- Almantariotis, D., Gefflaut, T., Padua, A. A. H., Coxam, J. Y. and Gomes, M. F. C. (2010). "*Effect of Fluorination and Size of the Alkyl Side-Chain on the Solubility of Carbon Dioxide in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids.*" Journal of Physical Chemistry B **114**(10): 3608-3617.

- Almeida, H. F. D., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P. N., Coutinho, J. A. P., Freire, M. G. and Marrucho, I. M. (2016). "*Densities and Viscosities of Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Cation.*" Journal of Chemical and Engineering Data **61**(8): 2828-2843.
- Almeida, H. F. D., Passos, H., Lopes-da-Silva, J. A., Fernandes, A. M., Freire, M. G. and Coutinho, J. A. P. (2012). "*Thermophysical Properties of Five Acetate-Based Ionic Liquids.*" Journal of Chemical and Engineering Data **57**(11): 3005-3013.
- Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., Palomar, J., Lemus, J., Heras, F. and Rodriguez, J. J. (2013). "*Preparation of hollow submicrocapsules with a mesoporous carbon shell.*" Carbon **59**: 430-438.
- Anderson, J. L., Dixon, J. K. and Brennecke, J. F. (2007). "*Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids.*" Accounts of Chemical Research **40**(11): 1208-1216.
- Anthony, J. L., Anderson, J. L., Maginn, E. J. and Brennecke, J. F. (2005). "*Anion effects on gas solubility in ionic liquids.*" Journal of Physical Chemistry B **109**(13): 6366-6374.
- Anthony, J. L., Maginn, E. J. and Brennecke, J. F. (2002). "*Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate.*" The Journal of Physical Chemistry B **106**(29): 7315-7320.
- Arce, A., Earle, M. J., Rodriguez, H. and Seddon, K. R. (2007). "*Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl} amide.*" Green Chemistry **9**(1): 70-74.

- Arellano, I. H., Huang, J. H. and Pendleton, P. (2015). "*High capacity CO<sub>2</sub> sorbents based on zinc-functionalized ionic liquid confined in morphologically diverse porous matrices.*" Rsc Advances **5**(80): 65074-65083.
- Arnold, J. H. (1930). "*Studies in diffusion II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems.*" Journal of the American Chemical Society **52**(10): 3937-3955.

## B

- Babamohammadi, S., Shamiri, A. and Aroua, M. K. (2015). "*A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption in ionic liquid-based solvents.*" Reviews in Chemical Engineering **31**(4): 383-412.
- Baltus, R. E., Culbertson, B. H., Dai, S., Luo, H. M. and DePaoli, D. W. (2004). "*Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance.*" Journal of Physical Chemistry B **108**(2): 721-727.
- Banerjee, T. and Khanna, A. (2006a). "*Infinite dilution activity coefficients for trihexyltetradecyl phosphonium ionic liquids: Measurements and COSMO-RS prediction.*" Journal of Chemical and Engineering Data **51**(6): 2170-2177.
- Banerjee, T., Singh, M. K. and Khanna, A. (2006b). "*Prediction of binary VLE for imidazolium based ionic liquid systems using COSMO-RS.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **45**(9): 3207-3219.
- Banu, L. A., Wang, D. and Baltus, R. E. (2013). "*Effect of Ionic Liquid Confinement on Gas Separation Characteristics.*" Energy & Fuels **27**(8): 4161-4166.
- Bara, J. E., Camper, D. E., Gin, D. L. and Noble, R. D. (2010). "*Room-temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO<sub>2</sub> capture.*" Acc Chem Res **43**(1): 152-159.

- Bara, J. E., Carlisle, T. K., Gabriel, C. J., Camper, D., Finotello, A., Gin, D. L. and Noble, R. D. (2009a). "*Guide to CO<sub>2</sub> Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **48**(6): 2739-2751.
- Bara, J. E., Gabriel, C. J., Carlisle, T. K., Camper, D. E., Finotello, A., Gin, D. L. and Noble, R. D. (2009b). "*Gas separations in fluoroalkyl-functionalized room-temperature ionic liquids using supported liquid membranes.*" Chemical Engineering Journal **147**(1): 43-50.
- Bara, J. E., Hatakeyama, E. S., Gabriel, C. J., Zeng, X., Lessmann, S., Gin, D. L. and Noble, R. D. (2008). "*Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room temperature ionic liquid polymer membranes.*" Journal of Membrane Science **316**(1-2): 186-191.
- Barrosse-Antle, L. E. and Compton, R. G. (2009). "*Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate.*" Chem Commun (Camb)(25): 3744-3746.
- BASF (2003). *Method for the Separation of Acids from Chemical Reaction Mixtures by Means of Ionic Fluids.* **World Patent WO/2003/062251.**
- BASF (2005). *Method for Isolating Acids from Chemical Reaction Mixtures by Using 1-Alkylimidazoles.* **World Patent WO/2005/061416.**
- Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I. and Davis, J. H. (2002). "*CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid.*" Journal of the American Chemical Society **124**(6): 926-927.
- Bedia, J., Palomar, J., Gonzalez-Miquel, M., Rodriguez, F. and Rodriguez, J. J. (2012). "*Screening ionic liquids as suitable ammonia absorbents on the basis of thermodynamic and kinetic analysis.*" Separation and Purification Technology **95**: 188-195.

- Bedia, J., Ruiz, E., de Riva, J., Ferro, V. R., Palomar, J. and Rodriguez, J. J. (2013). "*Optimized Ionic Liquids for Toluene Absorption.*" *Aiche Journal* **59**(5): 1648-1656.
- Ben-Mansour, R., Habib, M. A., Bamidele, O. E., Basha, M., Qasem, N. A. A., Peedikakkal, A., Laoui, T. and Ali, M. (2016). "*Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review.*" *Applied Energy* **161**: 225-255.
- Besnard, M., Cabaco, M. I., Chavez, F. V., Pinaud, N., Sebastiao, P. J., Coutinho, J. A. P. and Danten, Y. (2012a). "*On the spontaneous carboxylation of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate by carbon dioxide.*" *Chemical Communications* **48**(9): 1245-1247.
- Besnard, M., Cabaco, M. I., Vaca Chavez, F., Pinaud, N., Sebastiao, P. J., Coutinho, J. A., Mascetti, J. and Danten, Y. (2012b). "*CO<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. 2. NMR investigation of chemical reactions.*" *J Phys Chem A* **116**(20): 4890-4901.
- Blanchard, L. A., Gu, Z. and Brennecke, J. F. (2001). "*High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems.*" *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(12): 2437-2444.
- Bogel-Lukasik, E., Santos, S., Bogel-Lukasik, R. and da Ponte, M. N. (2010). "*Selectivity enhancement in the catalytic heterogeneous hydrogenation of limonene in supercritical carbon dioxide by an ionic liquid.*" *Journal of Supercritical Fluids* **54**(2): 210-217.
- Büchel, G., Unger, K. K., Matsumoto, A. and Tsutsumi, K. (1998). "*A Novel Pathway for Synthesis of Submicrometer-Size Solid Core/Mesoporous Shell Silica Spheres.*" *Advanced Materials* **10**(13): 1036-1038.

## C

- Cabaco, M. I., Besnard, M., Danten, Y. and Coutinho, J. A. (2012). "*Carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. I. Unusual solubility investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations.*" J Phys Chem A **116**(6): 1605-1620.
- Cadena, C., Anthony, J. L., Shah, J. K., Morrow, T. I., Brennecke, J. F. and Maginn, E. J. (2004). "*Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids?*" Journal of the American Chemical Society **126**(16): 5300-5308.
- Camper, D., Becker, C., Koval, C. and Noble, R. (2006). "*Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **45**(1): 445-450.
- Cao, B., Yan, W., Wang, J., Ding, H. and Yu, Y. (2015). "*Absorption of CO<sub>2</sub> with supported imidazolium-based ionic liquid membranes.*" Journal of Chemical Technology and Biotechnology **90**(8): 1537-1544.
- Carvalho, P. J., Alvarez, V. H., Marrucho, I. M., Aznar, M. and Coutinho, J. A. P. (2009). "*High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids.*" Journal of Supercritical Fluids **50**(2): 105-111.
- Carvalho, P. J., Kurnia, K. A. and Coutinho, J. A. P. (2016). "*Dispelling some myths about the CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids.*" Physical Chemistry Chemical Physics **18**(22): 14757-14771.
- Carvalho, P. J., Regueira, T., Fernandez, J., Lugo, L., Safarov, J., Hassel, E. and Coutinho, J. A. P. (2014). "*High pressure density and solubility for the CO<sub>2</sub>+1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate system.*" Journal of Supercritical Fluids **88**: 46-55.

- Corvo, M. C., Sardinha, J., Casimiro, T., Marin, G., Seferin, M., Einloft, S., Menezes, S. C., Dupont, J. and Cabrita, E. J. (2015). "A Rational Approach to CO<sub>2</sub> Capture by Imidazolium Ionic Liquids: Tuning CO<sub>2</sub> Solubility by Cation Alkyl Branching." *Chemsuschem* **8**(11): 1935-1946.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion.*, Oxford university press.
- Cui, G., Wang, J. and Zhang, S. (2016). "Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture." *Chemical Society Reviews* **45**(15): 4307-4339.
- Chatel, G., Pereira, J. F. B., Debbeti, V., Wang, H. and Rogers, R. D. (2014). "Mixing ionic liquids - "simple mixtures" or "double salts"?" *Green Chemistry* **16**(4): 2051-2083.
- Chen, D.-x., OuYang, X.-k., Wang, Y.-g., Yang, L.-y., Wu, K.-j. and He, C.-h. (2014a). "Adsorption of caprolactam from aqueous solution by novel polysulfone microcapsules containing Bmim PF<sub>6</sub>." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **441**: 72-76.
- Chen, S. Y., Han, C. C., Tsai, C. H., Huang, J. and Chen-Yang, Y. W. (2007). "Effect of morphological properties of ionic liquid-templated mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> on performance of PEMFC with Nafion/TiO<sub>2</sub> composite membrane at elevated temperature and low relative humidity." *Journal of Power Sources* **171**(2): 363-372.
- Chen, Y., Han, J., Wang, T. and Mu, T. (2011). "Determination of Absorption Rate and Capacity of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids at Atmospheric Pressure by Thermogravimetric Analysis." *Energy & Fuels* **25**(12): 5810-5815.
- Chen, Y., Mutelet, F. and Jaubert, J.-N. (2014b). "Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in ionic liquids at pressures close to atmospheric." *Fluid Phase Equilibria* **372**: 26-33.

- Cheng, J., Hu, L., Li, Y., Ji, C., Zhou, J. and Cen, K. (2016). "*Improving CO<sub>2</sub> permeability of ceramic hollow fibre-supported composite membranes by blending an ionic liquid in the Pebax/PEGDME selective layer.*" Rsc Advances **6**(3): 2055-2064.
- Choi, S., Drese, J. H. and Jones, C. W. (2009). "*Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources.*" Chemsuschem **2**(9): 796-854.
- Chong, F. K., Chemmangattuvalappil, N. G., Foo, D. C. Y., Atilhan, M. and Eljack, F. T. (2015). *Ionic Liquid Mixture Design for Carbon Capture using Property Clustering Technique*. Pres15: Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction. P. S. Varbanov, J. J. Klemes, S. R. W. Alwi, J. Y. Yong and X. Liu. **45**: 1567-1572.

## D

---

- D'Alessandro, D. M., Smit, B. and Long, J. R. (2010). "*Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials.*" Angewandte Chemie-International Edition **49**(35): 6058-6082.
- da Costa Lopes, A. M., Joao, K. G., Rubik, D. F., Bogel-Lukasik, E., Duarte, L. C., Andreus, J. and Bogel-Lukasik, R. (2013). "*Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: Wheat straw fractionation.*" Bioresource Technology **142**: 198-208.
- Dai, Z., Noble, R. D., Gin, D. L., Zhang, X. and Deng, L. (2016). "*Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation.*" Journal of Membrane Science **497**: 1-20.
- de Riva, J., Ferro, V. R., del Olmo, L., Ruiz, E., Lopez, R. and Palomar, J. (2014). "*Statistical Refinement and Fitting of Experimental Viscosity-to-Temperature Data in Ionic Liquids.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **53**(25): 10475-10484.



- 
- Deetlefs, M., Faselow, M. and Seddon, K. R. (2016). "*Ionic liquids: the view from Mount Improbable.*" Rsc Advances **6**(6): 4280-4288.
  - Diaz, M., Ortiz, A. and Ortiz, I. (2014). "*Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells.*" Journal of Membrane Science **469**: 379-396.
  - Diedenhofen, M., Eckert, F. and Klamt, A. (2003). "*Prediction of infinite dilution activity coefficients of organic compounds in ionic liquids using COSMO-RS.*" Journal of Chemical and Engineering Data **48**(3): 475-479.
  - Diedenhofen, M. and Klamt, A. (2010). "*COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures-A review.*" Fluid Phase Equilibria **294**(1-2): 31-38.
  - DOE-NETL (2010). *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity.* Pittsburgh, PA.
  - DOE-NETL (2011a). *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 3 Executive Summary: Low Rank Coal and Natural Gas to Electricity.* Pittsburgh, PA.
  - DOE-NETL (2011b). *Cost and Performance Baseline of PC and IGCC Plants for a Range of Carbon Dioxide Capture.* Pittsburgh, PA.
  - DOE-NETL (2012a). *Advancing Oxycombustion Technology for Bituminous Coal Power Plants: An R&D Guide.* Pittsburgh, PA.
  - DOE-NETL (2012b). *Current and Future Technologies for Power Generation with Post-Combustion Carbon Capture.* Pittsburgh, PA.
  - DOE, U. S. (2013). *Advanced carbon dioxide capture R&D program: Technology update.*

- Dolores Bermejo, M., Fieback, T. M. and Martin, A. (2013). "*Solubility of gases in 1-alkyl-3-methylimidazolium alkyl sulfate ionic liquids: Experimental determination and modeling.*" *Journal of Chemical Thermodynamics* **58**: 237-244.
- Domanska, U., Pobudkowska, A. and Eckert, F. (2006). "*Liquid-liquid equilibria in the binary systems (1,3-dimethylimidazolium, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate + hydrocarbons).*" *Green Chemistry* **8**(3): 268-276.
- Duong, H. A., Tekavec, T. N., Arif, A. M. and Louie, J. (2004). "*Reversible carboxylation of N-heterocyclic carbenes.*" *Chemical Communications*(1): 112-113.
- Dutcher, B., Fan, M. and Russell, A. G. (2015). "*Amine-based CO<sub>2</sub> capture technology development from the beginning of 2013-a review.*" *ACS Appl Mater Interfaces* **7**(4): 2137-2148.

## E

---

- Earle, M. J. and Seddon, K. R. (2000). "*Ionic liquids. Green solvents for the future.*" *Pure and Applied Chemistry* **72**(7): 1391-1398.
- Eckert, F. and Klamt, A. (2002). "*Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach.*" *AIChE Journal* **48**(2): 369-385.
- Egashira, M., Okada, S. and Yamaki, J. (2002). "*The effect of the coexistence of anion species in imidazolium cation-based molten salt systems.*" *Solid State Ionics* **148**(3-4): 457-461.
- Erto, A., Silvestre-Albero, A., Silvestre-Albero, J., Rodriguez-Reinoso, F., Balsamo, M., Lancia, A. and Montagnaro, F. (2015). "*Carbon-supported ionic liquids as innovative adsorbents for CO<sub>2</sub> separation from synthetic flue-gas.*" *Journal of Colloid and Interface Science* **448**: 41-50.

---

**F**

---

- Ferreira, A. R., Freire, M. G., Ribeiro, J. C., Lopes, F. M., Crespo, J. G. and Coutinho, J. A. P. (2012). "*Overview of the Liquid-Liquid Equilibria of Ternary Systems Composed of Ionic Liquid and Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons, and Their Modeling by COSMO-RS.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **51**(8): 3483-3507.
- Ferro, V. R., de Riva, J., Sanchez, D., Ruiz, E. and Palomar, J. (2015). "*Conceptual design of unit operations to separate aromatic hydrocarbons from naphtha using ionic liquids. COSMO-based process simulations with multi-component "real" mixture feed.*" Chemical Engineering Research & Design **94**: 632-647.
- Fillion, J. J., Xia, H., Desilva, M. A., Quiroz-Guzman, M. and Brennecke, J. F. (2016). "*Phase Transitions, Decomposition Temperatures, Viscosities, and Densities of Phosphonium, Ammonium, and Imidazolium Ionic Liquids with Aprotic Heterocyclic Anions.*" Journal of Chemical and Engineering Data **61**(8): 2897-2914.
- Finotello, A., Bara, J. E., Camper, D. and Noble, R. D. (2008a). "*Room-temperature ionic liquids: Temperature dependence of gas solubility selectivity.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **47**(10): 3453-3459.
- Finotello, A., Bara, J. E., Narayan, S., Camper, D. and Noble, R. D. (2008b). "*Ideal gas solubilities and solubility selectivities in a binary mixture of room-temperature ionic liquids.*" Journal of Physical Chemistry B **112**(8): 2335-2339.
- Freire, M. G., Santos, L. M. N. B. F., Marrucho, I. M. and Coutinho, J. A. P. (2007). "*Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of alcohols plus ionic liquids.*" Fluid Phase Equilibria **255**(2): 167-178.

- Freire, M. G., Ventura, S. P. M., Santos, L. M. N. B. F., Marrucho, I. M. and Coutinho, J. A. P. (2008). "*Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems.*" *Fluid Phase Equilibria* **268**(1-2): 74-84.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (2013). "*The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks.*" *Science* **341**(6149): 974-+.

## G

---

- Gao, H., Guo, C., Xing, J., Zhao, J. and Liu, H. (2010). "*Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Bronsted acidic ionic liquid at room temperature.*" *Green Chemistry* **12**(7): 1220-1224.
- Gargiulo, V., Alfe, M., Ammendola, P., Raganati, F. and Chirone, R. (2016). "*CO<sub>2</sub> sorption on surface-modified carbonaceous support: Probing the influence of the carbon black microporosity and surface polarity.*" *Applied Surface Science* **360**: 329-337.
- Ghosh, U. K., Kentish, S. E. and Stevens, G. W. (2009). "*Absorption of carbon dioxide into aqueous potassium carbonate promoted by boric acid.*" *Energy Procedia* **1**(1): 1075-1081.
- Gimeno, M. P., Mayoral, M. C. and Andrés, J. M. (2013). "*Influence of Temperature on CO<sub>2</sub> Absorption Rate and Capacity in Ionic Liquids.*" *Energy & Fuels* **27**(7): 3928-3935.
- Gohndrone, T. R., Lee, T. B., DeSilva, M. A., Quiroz-Guzman, M., Schneider, W. F. and Brennecke, J. F. (2014). "*Competing Reactions of CO<sub>2</sub> with Cations and Anions in Azolide Ionic Liquids.*" *Chemsuschem* **7**(7): 1970-1975.

- Gomez-Coma, L., Garea, A., Rouch, J. C., Savart, T., Lahitte, J. F., Remigy, J. C. and Irabien, A. (2016). "Membrane modules for CO<sub>2</sub> capture based on PVDF hollow fibers with ionic liquids immobilized." *Journal of Membrane Science* **498**: 218-226.
- Gong, Y., Wang, H., Chen, Y., Hu, X., Ibrahim, A.-R., Tanyi, A.-R., Hong, Y., Su, Y. and Li, J. (2013). "A High-Pressure Quartz Spring Method for Measuring Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**(10): 3926-3932.
- Gonzaez-Miquel, M., Massel, M., DeSilva, A., Palomar, J., Rodriguez, F. and Brennecke, J. F. (2014). "Excess Enthalpy of Monoethanolamine plus Ionic Liquid Mixtures: How Good are COSMO-RS Predictions?" *Journal of Physical Chemistry B* **118**(39): 11512-11522.
- Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Abrusci, C., Palomar, J. and Rodriguez, F. (2013a). "Anion Effects on Kinetics and Thermodynamics of CO<sub>2</sub> Absorption in Ionic Liquids." *Journal of Physical Chemistry B* **117**(12): 3398-3406.
- Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Palomar, J. and Rodriguez, F. (2014). "Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in *hxmim NTf<sub>2</sub>*, *omim NTf<sub>2</sub>*, and *dcmim NTf<sub>2</sub>* at T = (298.15, 308.15, and 323.15) K and Pressures up to 20 bar." *Journal of Chemical and Engineering Data* **59**(2): 212-217.
- Gonzalez-Miquel, M., Palomar, J. and Rodriguez, F. (2013b). "Selection of Ionic Liquids for Enhancing the Gas Solubility of Volatile Organic Compounds." *Journal of Physical Chemistry B* **117**(1): 296-306.
- Gonzalez-Miquel, M., Talreja, M., Ethier, A. L., Flack, K., Switzer, J. R., Biddinger, E. J., Pollet, P., Palomar, J., Rodriguez, F., Eckert, C. A. and Liotta, C. L. (2012). "COSMO-RS Studies: Structure-Property Relationships for CO<sub>2</sub> Capture by Reversible Ionic Liquids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**(49): 16066-16073.

- Goodrich, B. F., de la Fuente, J. C., Gurkan, B. E., Zadigian, D. J., Price, E. A., Huang, Y. and Brennecke, J. F. (2011). "*Experimental Measurements of Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids with Carbon Dioxide.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **50**(1): 111-118.
- Gorlov, M. and Kloo, L. (2008). "*Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells.*" Dalton Transactions(20): 2655-2666.
- Gouveia, A. S. L., Tomé, L. C. and Marrucho, I. M. (2016). "*Density, Viscosity, and Refractive Index of Ionic Liquid Mixtures Containing Cyano and Amino Acid-Based Anions.*" Journal of Chemical & Engineering Data **61**(1): 83-93.
- Gras, M., Papaiconomou, N., Chainet, E., Tedjar, F. and Billard, I. (2017). "*Separation of cerium(III) from lanthanum(III), neodymium(III) and praseodymium(III) by oxidation and liquid-liquid extraction using ionic liquids.*" Separation and Purification Technology **178**: 169-177.
- Gray, M. L., Champagne, K. J., Fauth, D., Baltrus, J. P. and Pennline, H. (2008). "*Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide.*" International Journal of Greenhouse Gas Control **2**(1): 3-8.
- Gruenauer, J., Shishatskiy, S., Abetz, C., Abetz, V. and Filiz, V. (2015). "*Ionic liquids supported by isoporous membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation applications.*" Journal of Membrane Science **494**: 224-233.
- Gurau, G., Rodriguez, H., Kelley, S. P., Janiczek, P., Kalb, R. S. and Rogers, R. D. (2011). "*Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids.*" Angewandte Chemie-International Edition **50**(50): 12024-12026.

- Gurkan, B., Goodrich, B. F., Mindrup, E. M., Ficke, L. E., Massel, M., Seo, S., Senftle, T. P., Wu, H., Glaser, M. F., Shah, J. K., Maginn, E. J., Brennecke, J. F. and Schneider, W. F. (2010a). "*Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture.*" *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**(24): 3494-3499.
- Gurkan, B. E., de la Fuente, J. C., Mindrup, E. M., Ficke, L. E., Goodrich, B. F., Price, E. A., Schneider, W. F. and Brennecke, J. F. (2010b). "*Equimolar CO<sub>2</sub> Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids.*" *Journal of the American Chemical Society* **132**(7): 2116-+.
- Gurkan, B. E., Gohndrone, T. R., McCreedy, M. J. and Brennecke, J. F. (2013). "*Reaction kinetics of CO<sub>2</sub> absorption in to phosphonium based anion-functionalized ionic liquids.*" *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**(20): 7796-7811.

## H

- Haghtalab, A. and Kheiri, A. (2015). "*High pressure measurement and CPA equation of state for solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate.*" *Journal of Chemical Thermodynamics* **89**: 41-50.
- Han, J., Lei, Z., Dai, C. and Li, J. (2016). "*Vapor Pressure Measurements for Binary Mixtures Containing Ionic Liquid and Predictions by the Conductor-like Screening Model for Real Solvents.*" *Journal of Chemical and Engineering Data* **61**(3): 1117-1124.
- Hauchhum, L., Mahanta, P. and De Wilde, J. (2015). "*Capture of CO<sub>2</sub> from Flue Gas onto Coconut Fibre-Based Activated Carbon and Zeolites in a Fixed Bed.*" *Transport in Porous Media* **110**(3): 503-519.

- Heras, F., Jimenez-Cordero, D., Gilarranz, M. A., Alonso-Morales, N. and Rodriguez, J. J. (2014). "*Activation of waste tire char by cyclic liquid-phase oxidation.*" Fuel Processing Technology **127**: 157-162.
- Heras, F., Jimenez-Cordero, D., Gilarranz, M. A., Smith, T. R., Alonso-Morales, N. and Rodriguez, J. J. (2016). "*Biomass-Derived Microporous Carbon Materials with an Open Structure of Cross-Linked Sub-microfibers with Enhanced Adsorption Characteristics.*" Energy & Fuels **30**(11): 9510-9516.
- Hiremath, V., Jadhav, A. H., Lee, H., Kwon, S. and Seo, J. G. (2016). "*Highly reversible CO<sub>2</sub> capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica.*" Chemical Engineering Journal **287**: 602-617.
- Holloczki, O., Kelemen, Z., Koenczoel, L., Szieberth, D., Nyulaszi, L., Stark, A. and Kirchner, B. (2013). "*Significant Cation Effects in Carbon Dioxide Ionic Liquid Systems.*" Chemphyschem **14**(2): 315-320.
- Hong, G., Jacquemin, J., Deetlefs, M., Hardacre, C., Husson, P. and Gomes, M. F. C. (2007). "*Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion.*" Fluid Phase Equilibria **257**(1): 27-34.
- Hou, X.-D., Smith, T. J., Li, N. and Zong, M.-H. (2012). "*Novel renewable ionic liquids as highly effective solvents for pretreatment of rice straw biomass by selective removal of lignin.*" Biotechnology and Bioengineering **109**(10): 2484-2493.
- Hou, Y. and Baltus, R. E. (2007). "*Experimental measurement of the solubility and diffusivity of CO<sub>2</sub> in room-temperature ionic liquids using a transient thin-liquid-film method.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **46**(24): 8166-8175.



- Hu, K., Zhang, W., Yang, H., Cui, Y., Zhang, J., Zhao, W., Yu, A. and Zhang, S. (2016). "Calixarene ionic liquid modified silica gel: A novel stationary phase for mixed-mode chromatography." *Talanta* **152**: 392-400.
- Huang, K., Zhang, X.-M., Li, Y.-X., Wu, Y.-T. and Hu, X.-B. (2014). "Facilitated separation of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> through supported liquid membranes using carboxylate-based ionic liquids." *Journal of Membrane Science* **471**: 227-236.

## I

---

- IFP (2014). "Annual report."
- IoLiTec. (2017). <http://www.iolitec.de/>.
- IPCC (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.*
- Isabel Cabaco, M., Besnard, M., Chavez, F. V., Pinaud, N., Sebastiao, P. J., Coutinho, J. A. P. and Danten, Y. (2014). "Understanding chemical reactions of CO<sub>2</sub> and its isoelectronic molecules with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate by changing the nature of the cation: The case of CS<sub>2</sub> in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium acetate studied by NMR spectroscopy and density functional theory calculations." *Journal of Chemical Physics* **140**(24).

## I

---

- Jacquemin, J., Gomes, M. F. C., Husson, P. and Majer, V. (2006a). "Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric." *Journal of Chemical Thermodynamics* **38**(4): 490-502.

- Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V. and Gomes, M. F. C. (2006b). "*Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.*" *Fluid Phase Equilibria* **240**(1): 87-95.
- Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V. and Gomes, M. F. C. (2007). "*Influence of the cation on the solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion.*" *Journal of Solution Chemistry* **36**(8): 967-979.
- Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V., Padua, A. A. H. and Gomes, M. F. C. (2008). "*Thermophysical properties, low pressure solubilities and thermodynamics of solvation of carbon dioxide and hydrogen in two ionic liquids based on the alkylsulfate anion.*" *Green Chemistry* **10**(9): 944-950.
- Jork, C., Kristen, C., Pieraccini, D., Stark, A., Chiappe, C., Beste, Y. A. and Arlt, W. (2005). "*Tailor-made ionic liquids.*" *Journal of Chemical Thermodynamics* **37**(6): 537-558.
- Juliao, D., Gomes, A. C., Pillinger, M., Cunha-Silva, L., de Castro, B., Goncalves, I. S. and Balula, S. S. (2015). "*Desulfurization of model diesel by extraction/oxidation using a zinc-substituted polyoxometalate as catalyst under homogeneous and heterogeneous (MIL-101 (Cr) encapsulated) conditions.*" *Fuel Processing Technology* **131**: 78-86.

## K

---

- Kanakubo, M., Makino, T. and Umecky, T. (2016a). "*CO<sub>2</sub> solubility in and physical properties for ionic liquid mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide.*" *Journal of Molecular Liquids* **217**: 112-119.

- Kanakubo, M., Makino, T., Umecky, T. and Sakurai, M. (2016b). "*Effect of partial pressure on CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquid mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide.*" *Fluid Phase Equilibria* **420**: 74-82.
- Karaszova, M., Kacirkova, M., Friess, K. and Izak, P. (2014). "*Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review.*" *Separation and Purification Technology* **132**: 93-101.
- Kato, R. and Gmehling, J. (2005). "*Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and gamma(infinity) data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(O1).*" *Journal of Chemical Thermodynamics* **37**(6): 603-619.
- Kelemen, Z., Peter-Szabo, B., Szekely, E., Holloczki, O., Firaha, D. S., Kirchner, B., Nagy, J. and Nyulaszi, L. (2014). "*An Abnormal N-Heterocyclic Carbene-Carbon Dioxide Adduct from Imidazolium Acetate Ionic Liquids: The Importance of Basicity.*" *Chemistry-a European Journal* **20**(40): 13002-13008.
- Kerle, D., Ludwig, R., Geiger, A. and Paschek, D. (2009). "*Temperature Dependence of the Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids.*" *Journal of Physical Chemistry B* **113**(38): 12727-12735.
- Khan, N. A., Hasan, Z. and Jhung, S. H. (2014). "*Ionic Liquids Supported on Metal-Organic Frameworks: Remarkable Adsorbents for Adsorptive Desulfurization.*" *Chemistry-a European Journal* **20**(2): 376-380.
- Kilaru, P. K., Condemarin, P. A. and Scovazzo, P. (2008a). "*Correlations of low-pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium-, phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic Liquids. Part 1. Using surface tension.*" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**(3): 900-909.

- Kilaru, P. K. and Scovazzo, P. (2008b). "*Correlations of low-pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium-, phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids. Part 2. using activation energy of viscosity.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **47**(3): 910-919.
- Kim, D.-W., Roshan, R., Tharun, J., Cherian, A. and Park, D.-W. (2013). "*Catalytic applications of immobilized ionic liquids for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides.*" Korean Journal of Chemical Engineering **30**(11): 1973-1984.
- Kim, Y. S., Choi, W. Y., Jang, J. H., Yoo, K. P. and Lee, C. S. (2005). "*Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids.*" Fluid Phase Equilibria **228-229**: 439-445.
- Kirkwood, J. G. and Buff, F. P. (1951). "*The statistical mechanical theory of solutions 1.*" Journal of Chemical Physics **19**(6): 774-777.
- Klamt, A. (2002). *COSMO and COSMO-RS*. Encyclopedia of Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd.
- Klamt, A. and Eckert, F. (2000). "*COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids.*" Fluid Phase Equilibria **172**(1): 43-72.
- Klamt, A., Eckert, F. and Hornig, M. (2001). "*COSMO-RS: A novel view to physiological solvation and partition questions.*" Journal of Computer-Aided Molecular Design **15**(4): 355-365.
- Klamt, A., Jonas, V., Bürger, T. and Lohrenz, J. C. W. (1998). "*Refinement and Parametrization of COSMO-RS.*" The Journal of Physical Chemistry A **102**(26): 5074-5085.

- Klamt, A. and Schuurmann, G. (1993). "*COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient.*" Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2(5): 799-805.
- Klefer, H., Roth, D., Eckle, I., Schrage, C., Boehringer, B., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2014). "*Continuous Purification of Gases Using SILP Materials.*" Chemie Ingenieur Technik **86**(1-2): 92-96.
- Kohler, F., Roth, D., Kuhlmann, E., Wasserscheid, P. and Haumann, M. (2010). "*Continuous gas-phase desulfurisation using supported ionic liquid phase (SILP) materials.*" Green Chemistry **12**(6): 979.
- Kohler, F. T. U., Popp, S., Klefer, H., Eckle, I., Schrage, C., Boehringer, B., Roth, D., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2014). "*Supported ionic liquid phase (SILP) materials for removal of hazardous gas compounds - efficient and irreversible NH<sub>3</sub> adsorption.*" Green Chemistry **16**(7): 3560-3568.
- Kolding, H., Fehrmann, R. and Riisager, A. (2012). "*CO<sub>2</sub> Capture technologies: Current status and new directions using supported ionic liquid phase (SILP) absorbers.*" Science China-Chemistry **55**(8): 1648-1656.
- Kortenbruck, K., Pohrer, B., Schluecker, E., Friedel, F. and Ivanovic-Burmazovic, I. (2012). "*Determination of the diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid EMIM NTf<sub>2</sub> using online FTIR measurements.*" Journal of Chemical Thermodynamics **47**: 76-80.
- Kortunov, P. V., Baugh, L. S. and Siskin, M. (2015). "*Pathways of the Chemical Reaction of Carbon Dioxide with Ionic Liquids and Amines in Ionic Liquid Solution.*" Energy & Fuels **29**(9): 5990-6007.
- Krupiczka, R., Rotkegel, A. and Ziobrowski, Z. (2015). "*Comparative study of CO<sub>2</sub> absorption in packed column using imidazolium based ionic liquids and MEA solution.*" Separation and Purification Technology **149**: 228-236.

- Kudasheva, A., Kamiya, T., Hirota, Y. and Ito, A. (2016). "*Dehumidification of air using liquid membranes with ionic liquids.*" *Journal of Membrane Science* **499**: 379-385.

## **L**

---

- Laddha, S. S. S. (1981). "*Reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines: kinetics from gas-absorption.*" *Chemical engineering science* **36**(3): 479-482.
- Lakshmi, D. S., Senthilmurugan, B., Drioli, E. and Figoli, A. (2013). "*Application of ionic liquid polymeric microsphere in oil field scale control process.*" *Journal of Petroleum Science and Engineering* **112**: 69-77.
- Larriba, M., Navarro, P., Beigbeder, J. B., Garcia, J. and Rodriguez, F. (2015). "*Mixing and decomposition behavior of { 4bmpy Tf<sub>2</sub>N + emim EtSO<sub>4</sub> } and { 4bmpy Tf<sub>2</sub>N + emim TFES } ionic liquid mixtures.*" *Journal of Chemical Thermodynamics* **82**: 58-75.
- Larriba, M., Navarro, P., Garcia, J. and Rodriguez, F. (2013). "*Liquid-Liquid Extraction of Toluene from Heptane Using emim DCA, bmim DCA, and emim TCM Ionic Liquids.*" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**(7): 2714-2720.
- Larriba, M., Navarro, P., Garcia, J. and Rodriguez, F. (2014). "*Liquid-liquid extraction of toluene from n-heptane by { emim TCM plus emim DCA } binary ionic liquid mixtures.*" *Fluid Phase Equilibria* **364**: 48-54.
- Lee, J. W., Shin, J. Y., Chun, Y. S., Jang, H. B., Song, C. E. and Lee, S.-g. (2010). "*Toward Understanding the Origin of Positive Effects of Ionic Liquids on Catalysis: Formation of More Reactive Catalysts and Stabilization of Reactive Intermediates and Transition States in Ionic Liquids.*" *Accounts of Chemical Research* **43**(7): 985-994.

- Lei, Z., Dai, C. and Chen, B. (2014). "*Gas solubility in ionic liquids.*" Chem Rev **114**(2): 1289-1326.
- Lei, Z., Han, J., Zhang, B., Li, Q., Zhu, J. and Chen, B. (2012). "*Solubility of CO<sub>2</sub> in Binary Mixtures of Room-Temperature Ionic Liquids at High Pressures.*" Journal of Chemical & Engineering Data **57**(8): 2153-2159.
- Lemus, J., Bedia, J., Moya, C., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., Palomar, J. and Rodriguez, J. J. (2016). "*Ammonia capture from the gas phase by encapsulated ionic liquids (ENILs).*" Rsc Advances **6**(66): 61650-61660.
- Lemus, J., Martin-Martinez, M., Palomar, J., Gomez-Sainero, L., Gilarranz, M. A. and Rodriguez, J. J. (2012). "*Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon.*" Chemical Engineering Journal **211**: 246-254.
- Lemus, J., Palomar, J., Gilarranz, M. A. and Rodriguez, J. J. (2011). "*Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports.*" Adsorption **17**(3): 561-571.
- Li, C., Li, D., Zou, S., Li, Z., Yin, J., Wang, A., Cui, Y., Yao, Z. and Zhao, Q. (2013). "*Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents.*" Green Chemistry **15**(10): 2793-2799.
- Li, D., Zhou, Y., Shen, Y., Sun, W., Fu, Q., Yan, H. and Zhang, D. (2016). "*Experiment and simulation for separating CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> by dual-reflux pressure swing adsorption process.*" Chemical Engineering Journal **297**: 315-324.
- Li, H., Bhadury, P. S., Song, B. and Yang, S. (2012a). "*Immobilized functional ionic liquids: efficient, green, and reusable catalysts.*" Rsc Advances **2**(33): 12525-12551.

- Li, J. R., Kuppler, R. J. and Zhou, H. C. (2009). "*Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks.*" Chemical Society Reviews **38**(5): 1477-1504.
- Li, Z., Liu, X., Pei, Y., Wang, J. and He, M. (2012b). "*Design of environmentally friendly ionic liquid aqueous two-phase systems for the efficient and high activity extraction of proteins.*" Green Chemistry **14**(10): 2941-2950.
- Lim, B.-H., Choe, W.-H., Shim, J.-J., Ra, C. S., Tuma, D., Lee, H. and Lee, C. S. (2009). "*High-pressure solubility of carbon dioxide in imidazolium-based ionic liquids with anions PF<sub>6</sub> and BF<sub>4</sub>.*" Korean Journal of Chemical Engineering **26**(4): 1130-1136.
- Livazovic, S., Li, Z., Behzad, A. R., Peinemann, K. V. and Nunes, S. P. (2015). "*Cellulose multilayer membranes manufacture with ionic liquid.*" Journal of Membrane Science **490**: 282-293.
- Lopes, J. N. C., Cordeiro, T. C., Esperanca, J., Guedes, H. J. R., Huq, S., Rebelo, L. P. N. and Seddon, K. R. (2005). "*Deviations from ideality in mixtures of two ionic liquids containing a common ion.*" Journal of Physical Chemistry B **109**(8): 3519-3525.
- Lu, J., Yan, F. and Texter, J. (2009). "*Advanced applications of ionic liquids in polymer science.*" Progress in Polymer Science **34**(5): 431-448.
- Luis, P. and Van der Bruggen, B. (2013). "*The role of membranes in post-combustion CO<sub>2</sub> capture.*" Greenhouse Gases-Science and Technology **3**(5): 318-337.
- Luis, P., Van Gerven, T. and Van der Bruggen, B. (2012). "*Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture.*" Progress in Energy and Combustion Science **38**(3): 419-448.



---

## M

---

- Mahandra, H., Singh, R. and Gupta, B. (2017). "*Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud.*" Separation and Purification Technology **177**: 281-292.
- Maiti, A. (2009). "*Theoretical Screening of Ionic Liquid Solvents for Carbon Capture.*" Chemsuschem **2**(7): 628-631.
- Makino, T. and Kanakubo, M. (2016). "*CO<sub>2</sub> Absorption Property of Ionic Liquid and CO<sub>2</sub> Permselectivity for Ionic Liquid Membrane.*" Journal of the Japan Petroleum Institute **59**(4): 109-117.
- Mao, J. X., Steckel, J. A., Yan, F., Dhumal, N., Kim, H. and Damodaran, K. (2016). "*Understanding the mechanism of CO<sub>2</sub> capture by 1,3 di-substituted imidazolium acetate based ionic liquids.*" Physical Chemistry Chemical Physics **18**(3): 1911-1917.
- Marsh, K. N., Deev, A., Wu, A. C.-T., Tran, E. and Klamt, A. (2002). "*Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents – A review.*" Korean Journal of Chemical Engineering **19**(3): 357-362.
- Martins, M., Vieira, F. A., Correia, I., Ferreira, R. A. S., Abreu, H., Coutinho, J. A. P. and Ventura, S. P. M. (2016). "*Recovery of phycobiliproteins from the red macroalga Gracilaria sp using ionic liquid aqueous solutions.*" Green Chemistry **18**(15): 4287-4296.
- Mejia, I., Stanley, K., Canales, R. and Brennecke, J. F. (2013). "*On the High-Pressure Solubilities of Carbon Dioxide in Several Ionic Liquids.*" Journal of Chemical and Engineering Data **58**(9): 2642-2653.

- Mikkola, J. P., Virtanen, P., Karhu, H., Salmi, T. and Murzin, D. Y. (2006). "*Supported ionic liquids catalysts for fine chemicals: citral hydrogenation.*" *Green Chemistry* **8**(2): 197-205.
- Moganty, S. S. and Baltus, R. E. (2010). "*Diffusivity of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids.*" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**(19): 9370-9376.
- Montanino, M., Moreno, M., Alessandrini, F., Appetecchi, G. B., Passerini, S., Zhou, Q. and Henderson, W. A. (2012). "*Physical and electrochemical properties of binary ionic liquid mixtures: (1-x) PYR14TFSI-(x) PYR14IM14.*" *Electrochimica Acta* **60**: 163-169.
- Morgan, D., Ferguson, L. and Scovazzo, P. (2005). "*Diffusivities of gases in room-temperature ionic liquids: Data and correlations obtained using a lag-time technique.*" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**(13): 4815-4823.
- Morgan, J. J., Blackwell, V. R., Johnson, D. E., Spencer, D. F. and North, W. J. (1999). "*Hydrate Formation from Gaseous CO<sub>2</sub> and Water.*" *Environmental Science & Technology* **33**(9): 1448-1452.
- Muldoon, M. J., Aki, S., Anderson, J. L., Dixon, J. K. and Brennecke, J. F. (2007). "*Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids.*" *Journal of Physical Chemistry B* **111**(30): 9001-9009.
- Mumford, K. A., Wu, Y., Smith, K. H. and Stevens, G. W. (2015). "*Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies.*" *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **9**(2): 125-141.

## N

---

- Navarro, P., Larriba, M., Garcia, J., Gonzalez, E. J. and Rodriguez, F. (2016). "*Selective recovery of aliphatics from aromatics in the presence of the { 4empty Tf<sub>2</sub>N + emim DCA } ionic liquid mixture.*" Journal of Chemical Thermodynamics **96**: 134-142.
- Neves, L. A., Crespo, J. G. and Coelho, I. M. (2010). "*Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes.*" Journal of Membrane Science **357**(1-2): 160-170.
- Ni, B. and Headley, A. B. (2010). "*Ionic-Liquid-Supported (ILS) Catalysts for Asymmetric Organic Synthesis.*" Chemistry-a European Journal **16**(15): 4426-4436.
- Niedermeyer, H., Hallett, J. P., Villar-Garcia, I. J., Hunt, P. A. and Welton, T. (2012). "*Mixtures of ionic liquids.*" Chemical Society Reviews **41**(23): 7780-7802.
- NOAA (2017). "<http://research.noaa.gov/>."
- Noble, R. D. and Gin, D. L. (2011). "*Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes.*" Journal of Membrane Science **369**(1-2): 1-4.

## O

---

- Olivier-Bourbigou, H., Magna, L. and Morvan, D. (2010). "*Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications.*" Applied Catalysis a-General **373**(1-2): 1-56.

## P

---

- Palomar, J., Ferro, V. R., Torrecilla, J. S. and Rodriguez, F. (2007). "*Density and molar volume predictions using COSMO-RS for ionic liquids. An approach to solvent design.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **46**(18): 6041-6048.

- Palomar, J., Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J., Rodriguez, F. and Rodriguez, J. J. (2011a). "*Task-specific ionic liquids for efficient ammonia absorption.*" Separation and Purification Technology **82**: 43-52.
- Palomar, J., Gonzalez-Miquel, M., Polo, A. and Rodriguez, F. (2011b). "*Understanding the Physical Absorption of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids Using the COSMO-RS Method.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **50**(6): 3452-3463.
- Palomar, J., Lemus, J., Alonso-Morales, N., Bedia, J., Gilarranz, M. A. and Rodriguez, J. J. (2012). "*Encapsulated ionic liquids (ENILs): from continuous to discrete liquid phase.*" Chem Commun (Camb) **48**(80): 10046-10048.
- Palomar, J., Torrecilla, J. S., Ferro, V. R. and Rodriguez, F. (2009). "*Development of an a Priori Ionic Liquid Design Tool. 2. Ionic Liquid Selection through the Prediction of COSMO-RS Molecular Descriptor by Inverse Neural Network.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **48**(4): 2257-2265.
- Patel, R., Kumari, M. and Khan, A. B. (2014). "*Recent Advances in the Applications of Ionic Liquids in Protein Stability and Activity: A Review.*" Applied Biochemistry and Biotechnology **172**(8): 3701-3720.
- Penny, D. E. (1983). "*Kinetic study of the reaction between carbon dioxide and primary amines.*" Journal of the Chemical Society. Faraday transactions I **79**(9): 2103-2109.
- Pereiro, A. B., Tome, L. C., Martinho, S., Rebelo, L. P. N. and Marrucho, I. M. (2013). "*Gas Permeation Properties of Fluorinated Ionic Liquids.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **52**(14): 4994-5001.
- Petkovic, M., Seddon, K. R., Rebelo, L. P. N. and Pereira, C. S. (2011). "*Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability.*" Chemical Society Reviews **40**(3): 1383-1403.

- Pham, T. P. T., Cho, C.-W. and Yun, Y.-S. (2010). "*Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review.*" *Water research* **44**(2): 352-372.
- Pinto, A. M., Rodriguez, H., Arce, A. and Soto, A. (2013a). "*Carbon dioxide absorption in the ionic liquid 1-ethylpyridinium ethylsulfate and in its mixtures with another ionic liquid.*" *International Journal of Greenhouse Gas Control* **18**: 296-304.
- Pinto, A. M., Rodriguez, H., Arce, A. and Soto, A. (2014). "*Combined physical and chemical absorption of carbon dioxide in a mixture of ionic liquids.*" *Journal of Chemical Thermodynamics* **77**: 197-205.
- Pinto, A. M., Rodríguez, H., Colón, Y. J., Arce, A., Arce, A. and Soto, A. (2013b). "*Absorption of Carbon Dioxide in Two Binary Mixtures of Ionic Liquids.*" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**(17): 5975-5984.
- Plaza, M. G., Thurecht, K. J., Pevida, C., Rubiera, F., Pis, J. J., Snape, C. E. and Drage, T. C. (2013). "*Influence of oxidation upon the CO<sub>2</sub> capture performance of a phenolic-resin-derived carbon.*" *Fuel Processing Technology* **110**: 53-60.
- Plechkova, N. V. and Seddon, K. R. (2008). "*Applications of ionic liquids in the chemical industry.*" *Chemical Society Reviews* **37**(1): 123-150.
- Poole, C. F. and Poole, S. K. (2011). "*Ionic liquid stationary phases for gas chromatography.*" *Journal of Separation Science* **34**(8): 888-900.
- Potdar, S., Anantharaj, R. and Banerjee, T. (2012). "*Aromatic Extraction Using Mixed Ionic Liquids: Experiments and COSMO-RS Predictions.*" *Journal of Chemical and Engineering Data* **57**(4): 1026-1035.
- Puxty, G., Rowland, R. and Attalla, M. (2010). "*Comparison of the rate of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine.*" *Chemical Engineering Science* **65**(2): 915-922.

## R

- Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Bidy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., Davison, B. H., Dixon, R. A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A. K., Saddler, J. N., Tschaplinski, T. J., Tuskan, G. A. and Wyman, C. E. (2014). *"Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery."* Science **344**(6185): 709.
- Rao, A. B. and Rubin, E. S. (2002). *"A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control."* Environmental Science & Technology **36**(20): 4467-4475.
- Rashidi, N. A. and Yusup, S. (2016). *"An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture."* Journal of CO<sub>2</sub> Utilization **13**: 1-16.
- Ren, W., Sensenich, B. and Scurto, A. M. (2010). *"High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) + n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids."* Journal of Chemical Thermodynamics **42**(3): 305-311.
- Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2006). *"Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysis: An innovative concept for homogeneous catalysis in continuous fixed-bed reactors."* European Journal of Inorganic Chemistry **4** (4): 695-706.
- Rochelle, G. T. (2012). *"Thermal degradation of amines for CO<sub>2</sub> capture."* Current Opinion in Chemical Engineering **1**(2): 183-190.

- Romanos, G. E., Schulz, P. S., Bahlmann, M., Wasserscheid, P., Sapalidis, A., Katsaros, F. K., Athanasekou, C. P., Beltsios, K. and Kanellopoulos, N. K. (2014). "*CO<sub>2</sub> Capture by Novel Supported Ionic Liquid Phase Systems Consisting of Silica Nanoparticles Encapsulating Amine-Functionalized Ionic Liquids.*" *Journal of Physical Chemistry C* **118**(42): 24437-24451.

## S

- Safarov, J., Geppert-Rybczynska, M., Kul, I. and Hassel, E. (2014). "*Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate over a wide range of temperatures and pressures.*" *Fluid Phase Equilibria* **383**: 144-155.
- Safavi, M., Ghotbi, C., Taghikhani, V., Jalili, A. H. and Mehdizadeh, A. (2013). "*Study of the solubility of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Experimental and modelling.*" *Journal of Chemical Thermodynamics* **65**: 220-232.
- Salar-Garcia, M. J., Ortiz-Martinez, V. M., Hernandez-Fernandez, F. J., de los Rios, A. P. and Quesada-Medina, J. (2017). "*Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs).*" *Journal of Hazardous Materials* **321**: 484-499.
- Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P. and Gupta, R. (2012). "*Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review.*" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**(4): 1438-1463.
- Sanchez, L. G., Espel, J. R., Onink, F., Meindersma, G. W. and de Haan, A. B. (2009). "*Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids.*" *Journal of Chemical and Engineering Data* **54**(10): 2803-2812.

- Santos, E., Albo, J. and Irabien, A. (2014). "*Acetate based Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for CO<sub>2</sub> separation: Influence of the temperature.*" *Journal of Membrane Science* **452**: 277-283.
- Schneider, M. J., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2013a). "*Asymmetric hydrogenation of methyl pyruvate in the continuous gas phase using Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysis.*" *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **376**: 103-110.
- Schneider, M. J., Lijewski, M., Woelfel, R., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2013b). "*Continuous gas-phase hydroaminomethylation using supported ionic liquid phase catalysts.*" *Angew Chem Int Ed Engl* **52**(27): 6996-6999.
- Seddon, K. R. (1997). "*Ionic liquids for clean technology.*" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **68**(4): 351-356.
- Sedev, R. (2011). "*Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids.*" *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **16**(4): 310-316.
- Selvam, T., Machoke, A. and Schwieger, W. (2012). "*Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials-A topical review.*" *Applied Catalysis a-General* **445**: 92-101.
- Seo, S., DeSilva, M. A. and Brennecke, J. F. (2014a). "*Physical Properties and CO<sub>2</sub> Reaction Pathway of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids with Aprotic Heterocyclic Anions.*" *Journal of Physical Chemistry B* **118**(51): 14870-14879.
- Seo, S., DeSilva, M. A., Xia, H. and Brennecke, J. F. (2015). "*Effect of Cation on Physical Properties and CO<sub>2</sub> Solubility for Phosphonium-Based Ionic Liquids with 2-Cyanopyrrolide Anions.*" *Journal of Physical Chemistry B* **119**(35): 11807-11814.



- Seo, S., Quiroz-Guzman, M., DeSilva, M. A., Lee, T. B., Huang, Y., Goodrich, B. F., Schneider, W. F. and Brennecke, J. F. (2014b). "*Chemically Tunable Ionic Liquids with Aprotic Heterocyclic Anion (AHA) for CO<sub>2</sub> Capture.*" Journal of Physical Chemistry B **118**(21): 5740-5751.
- Shahkaramipour, N., Adibi, M., Seifkordi, A. A. and Fazli, Y. (2014). "*Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> through alumina-supported geminal ionic liquid membranes.*" Journal of Membrane Science **455**: 229-235.
- Shi, W., Thompson, R. L., Albenze, E., Steckel, J. A., Nulwala, H. B. and Luebke, D. R. (2014). "*Contribution of the acetate anion to CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids: theoretical method development and experimental study.*" J Phys Chem B **118**(26): 7383-7394.
- Shiddiky, M. J. A. and Torriero, A. A. J. (2011). "*Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems.*" Biosensors & Bioelectronics **26**(5): 1775-1787.
- Shiflett, M. B., Drew, D. W., Cantini, R. A. and Yokozeki, A. (2010). "*Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate.*" Energy & Fuels **24**(10): 5781-5789.
- Shiflett, M. B., Elliott, B. A., Lustig, S. R., Sabesan, S., Kelkar, M. S. and Yokozeki, A. (2012a). "*Phase Behavior of CO<sub>2</sub> in Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Ethylimidazolium Acetate.*" Chemphyschem **13**(7): 1806-1817.
- Shiflett, M. B., Niehaus, A. M. S., Elliott, B. A. and Yokozeki, A. (2012b). "*Phase Behavior of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in Room-Temperature Ionic Liquids bmim Tf<sub>2</sub>N , bmim BF<sub>4</sub> , bmim N(CN)(2) , bmim Ac , eam NO<sub>3</sub> , and bmim SCN.*" International Journal of Thermophysics **33**(3): 412-436.

- Shiflett, M. B. and Yokozeki, A. (2005). "*Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>]*." Industrial & Engineering Chemistry Research **44**(12): 4453-4464.
- Shiflett, M. B. and Yokozeki, A. (2006a). "*Gaseous absorption of fluoromethane, fluoroethane, and 1,1,2,2-tetrafluoroethane in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*." Industrial & Engineering Chemistry Research **45**(18): 6375-6382.
- Shiflett, M. B. and Yokozeki, A. (2006b). "*Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids*." Aiche Journal **52**(3): 1205-1219.
- Shiflett, M. B. and Yokozeki, A. (2009). "*Phase Behavior of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: emim Acetate, emim Trifluoroacetate, and emim Acetate plus emim Trifluoroacetate Mixtures*." Journal of Chemical and Engineering Data **54**(1): 108-114.
- Shulgin, I. and Ruckenstein, E. (2002). "*Henry's constant in mixed solvents from binary data*." Industrial & Engineering Chemistry Research **41**(6): 1689-1694.
- Skoda-Foeldes, R. (2014). "*The Use of Supported Acidic Ionic Liquids in Organic Synthesis*." Molecules **19**(7): 8840-8884.
- Song, D. Y. and Chen, J. (2014a). "*Densities and viscosities for ionic liquids mixtures containing eOHmim BF<sub>4</sub>, bmim BF<sub>4</sub> and bpy BF<sub>4</sub>*." Journal of Chemical Thermodynamics **77**: 137-143.
- Song, D. Y. and Chen, J. (2014b). "*Density and Viscosity Data for Mixtures of Ionic Liquids with a Common Anion*." Journal of Chemical and Engineering Data **59**(2): 257-262.

- Stevanovic, S., Podgorsek, A., Padua, A. A. H. and Gomes, M. F. C. (2012). "Effect of Water on the Carbon Dioxide Absorption by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Acetate Ionic Liquids." *Journal of Physical Chemistry B* **116**(49): 14416-14425.
- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E. (1968). "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range." *Journal of Colloid and Interface Science* **26**(1): 62-69.
- Stolarska, O., Soto, A., Rodriguez, H. and Smiglak, M. (2015). "Properties modification by eutectic formation in mixtures of ionic liquids." *Rsc Advances* **5**(28): 22178-22187.
- Stoppa, A., Buchner, R. and Hefter, G. (2010). "How ideal are binary mixtures of room-temperature ionic liquids?" *Journal of Molecular Liquids* **153**(1): 46-51.
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T. H. and Long, J. R. (2012). "Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks." *Chem Rev* **112**(2): 724-781.
- Sun, L., Morales-Collazo, O., Xia, H. and Brennecke, J. F. (2015). "Effect of Structure on Transport Properties (Viscosity, Ionic Conductivity, and Self-Diffusion Coefficient) of Aprotic Heterocyclic Anion (AHA) Room-Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species." *Journal of Physical Chemistry B* **119**(48): 15030-15039.
- Sun, L., Morales-Collazo, O., Xia, H. and Brennecke, J. F. (2016). "Effect of Structure on Transport Properties (Viscosity, Ionic Conductivity, and Self-Diffusion Coefficient) of Aprotic Heterocyclic Anion (AHA) Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in the Phosphonium Cation." *Journal of Physical Chemistry B* **120**(25): 5767-5776.

- Sun, P. and Armstrong, D. W. (2010). "*Ionic liquids in analytical chemistry.*" Analytica Chimica Acta **661**(1): 1-16.

## T

---

- Tagiuri, A., Sumon, K. Z., Henni, A., Zanganeh, K. and Shafeen, A. (2014). "*Effect of cation on the solubility of carbon dioxide in three bis(fluorosulfonyl)imide low viscosity ( FSI ) ionic liquids.*" Fluid Phase Equilibria **375**: 324-331.
- Tariq, M., Freire, M. G., Saramago, B., Coutinho, J. A. P., Lopes, J. N. C. and Rebelo, L. P. N. (2012). "*Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions.*" Chemical Society Reviews **41**(2): 829-868.
- Tian, Q., Li, R., Sun, H., Xue, Z. and Mu, T. (2015). "*Theoretical and experimental study on the interaction between 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and CO<sub>2</sub>.*" Journal of Molecular Liquids **208**: 259-268.
- Tome, L. C., Patinha, D. J. S., Freire, C. S. R., Rebelo, L. P. N. and Marrucho, I. M. (2013). "*CO<sub>2</sub> separation applying ionic liquid mixtures: the effect of mixing different anions on gas permeation through supported ionic liquid membranes.*" Rsc Advances **3**(30): 12220-12229.
- Toniolo, R., Dossi, N., Pizzariello, A., Casagrande, A. and Bontempelli, G. (2013). "*Electrochemical gas sensors based on paper-supported room-temperature ionic liquids for improved analysis of acid vapours.*" Analytical and Bioanalytical Chemistry **405**(11): 3571-3577.
- Torralba-Calleja, E., Skinner, J. and Gutierrez-Tauste, D. (2013). "*CO<sub>2</sub> Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods.*" Journal of Chemistry.

## U

---

- UNFCCC.(2017)."[http://unfccc.int/ghg\\_data/ghg\\_data\\_unfccc/items/4146.php](http://unfccc.int/ghg_data/ghg_data_unfccc/items/4146.php)"

## V

---

- Vaidya, P. D. and Kenig, E. Y. (2007). "*CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies*." Chemical Engineering & Technology **30**(11): 1467-1474.
- Vega, F., Sanna, A., Navarrete, B., Maroto-Valer, M. M. and Cortés, V. J. (2014). "*Degradation of amine-based solvents in CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption*." Greenhouse Gases: Science and Technology **4**(6): 707-733.
- Vekariya, R. L. (2017). "*A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations*." Journal of Molecular Liquids **227**: 44-60.

## W

---

- Wang, M., Zhang, L., Gao, L., Pi, K., Zhang, J. and Zheng, C. (2013a). "*Improvement of the CO<sub>2</sub> Absorption Performance Using Ionic Liquid [NH<sub>2</sub>emim][BF<sub>4</sub>] and [emim][BF<sub>4</sub>]/[bmim][BF<sub>4</sub>] Mixtures*." Energy & Fuels **27**(1): 461-466.
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. and Borgna, A. (2011). "*CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends*." Energy & Environmental Science **4**(1): 42-55.
- Wang, X., Akhmedov, N. G., Duan, Y., Luebke, D. and Li, B. (2013b). "*Immobilization of amino acid ionic liquids into nanoporous microspheres as robust sorbents for CO<sub>2</sub> capture*." Journal of Materials Chemistry A **1**(9): 2978-2982.

- Wei, G. T., Yang, Z. S. and Chen, C. J. (2003). "*Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions.*" *Analytica Chimica Acta* **488**(2): 183-192.
- Welton, T. (1999). "*Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis.*" *Chemical Reviews* **99**(8): 2071-2083.
- Welton, T. (2015). "*Solvents and sustainable chemistry.*" *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **471**(2183).
- Werner, S., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2010). *Ionic Liquids in Chemical Engineering*. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, Vol 1. J. M. Prausnitz, M. F. Doherty and R. A. Segalman. **1**: 203-230.
- Wilke, C. R. and Chang, P. (1955). "*Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions.*" *Aiche Journal* **1**(2): 264-270.

## **X**

---

- Xin, B. and Hao, J. (2014). "*Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces.*" *Chemical Society Reviews* **43**(20): 7171-7187.
- Xu, C.-G. and Li, X.-S. (2014). "*Research progress of hydrate-based CO<sub>2</sub> separation and capture from gas mixtures.*" *RSC Advances* **4**(35): 18301.
- Yang, N. and Wang, R. (2015). "*Molecular sieve-supported ionic liquids as efficient adsorbents for CO<sub>2</sub> capture.*" *Journal of the Serbian Chemical Society* **80**(2): 265-275.

## Y

---

- Yokozeki, A. (2002). "*Time-dependent behavior of gas absorption in lubricant oil.*" International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid **25**(6): 695-704.
- Yokozeki, A., Shiflett, M. B., Junk, C. P., Grieco, L. M. and Foo, T. (2008). "*Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids.*" Journal of Physical Chemistry B **112**(51): 16654-16663.
- Yoo, B., Afzal, W. and Prausnitz, J. M. (2012). "*Solubility Parameters for Nine Ionic Liquids.*" Industrial & Engineering Chemistry Research **51**(29): 9913-9917.
- Yuan, J., Mecerreyes, D. and Antonietti, M. (2013). "*Poly(ionic liquid)s: An update.*" Progress in Polymer Science **38**(7): 1009-1036.

## Z

---

- Zhang, J., Zhang, Q. H., Qiao, B. T. and Deng, Y. Q. (2007). "*Solubilities of the gaseous and liquid solutes and their thermodynamics of solubilization in the novel room-temperature ionic liquids at infinite dilution by gas chromatography.*" Journal of Chemical and Engineering Data **52**(6): 2277-2283.
- Zhang, M., Li, M., Chen, Q., Zhu, W., Li, H., Yin, S., Li, Y. and Li, H. (2015). "*One-pot synthesis of ordered mesoporous silica encapsulated polyoxometalate-based ionic liquids induced efficient desulfurization of organosulfur in fuel.*" Rsc Advances **5**(93): 76048-76056.
- Zhang, Q., Zhang, S. and Deng, Y. (2011). "*Recent advances in ionic liquid catalysis.*" Green Chemistry **13**(10): 2619-2637.

- Zhang, Y., Zhang, S., Lu, X., Zhou, Q., Fan, W. and Zhang, X. (2009). "*Dual Amino-Functionalised Phosphonium Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture.*" Chemistry-a European Journal **15**(12): 3003-3011.
- Zhang, Z. J., Xu, M. Y., Wang, H. H. and Li, Z. (2010). "*Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on high surface area activated carbon modified by N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and ammonia.*" Chemical Engineering Journal **160**(2): 571-577.
- Zhang, Z. J., Yao, Z. Z., Xiang, S. C. and Chen, B. L. (2014). "*Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and separation.*" Energy & Environmental Science **7**(9): 2868-2899.
- Zhou, S., Chen, X., Nguyen, T., Voice, A. K. and Rochelle, G. T. (2010). "*Aqueous Ethylenediamine for CO<sub>2</sub> Capture.*" Chemsuschem **3**(8): 913-918.



# ANEXOS

---



## **TABLA DE CONTENIDOS**

### ➤ **ANEXO A:** Absorción física de CO<sub>2</sub> en LIs puros

TABLA A1: SOLUBILIDADES, DIFUSIVIDADES Y COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EFECTIVOS DE CO <sub>2</sub> DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE.....	217
TABLA A2: RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIVIDAD DEL CO <sub>2</sub> EN LIS EMPLEANDO DIVERSAS CORRELACIONES.....	220

### ➤ **ANEXO B:** Absorción física de CO<sub>2</sub> en mezclas de LIs

TABLA B1: CONSTANTES DE HENRY DE CO <sub>2</sub> EXPERIMENTALES Y CALCULADAS POR COSMO-RS EMPLEADAS EN LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO COSMO-RS .....	223
TABLA B2: VOLÚMENES MOLARES DE LOS LIS PUROS Y LAS MEZCLAS EMPLEADOS EN LA Ec. 5.2	225
TABLA B3: CONSTANTES DE HENRY (BAR) CALCULADAS POR COSMO-RS A 25°C EN LAS MEZCLAS BINARIAS DE LIS CON [EMIM][NTF <sub>2</sub> ]. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y $\Delta K_H$ CALCULADOS A $X_{[EMIM][NTF_2]}=0,5$ .....	226
TABLA B4: CONSTANTES DE HENRY (BAR) CALCULADAS POR COSMO-RS A 25°C EN LAS MEZCLAS BINARIAS DE LIS CON [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y $\Delta K_H$ CALCULADOS A $X_{[EMIM][EtSO_4]}=0,5$ .....	231
FIGURA B1: COMPARATIVA DE LOS DATOS DE SOLUBILIDAD EXPERIMENTALES (NEGRO) FRENTE A LOS BIBLIOGRÁFICOS (BLANCO) PARA DISTINTOS LIS PUROS A 25°C	236

### ➤ **ANEXO C:** Absorción química de CO<sub>2</sub> en LIs basados en acetato

TABLA C1: ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> PARA [BMIM][ACETATO] Y ENIL-[BMIM][ACETATO] ENTRE 0,05 Y 20 BAR Y 30, 40 Y 50°C.....	237
---	-----

### ➤ **ANEXO D:** Absorción química de CO<sub>2</sub> en AHA-LIs

TABLA D1: SOLUBILIDADES DEL CO <sub>2</sub> EN [P666,14][2-CNPyR] MEDIDAS EN GRAVIMETRÍA A DIFERENTES PRESIONES Y TEMPERATURAS .....	239
TABLA D2: SOLUBILIDADES DEL CO <sub>2</sub> EN ENIL [P666,14][2-CNPyR] MEDIDAS EN GRAVIMETRÍA A DIFERENTES PRESIONES Y TEMPERATURAS .....	239

TABLA D3: SOLUBILIDADES DEL CO<sub>2</sub> EN [P2228][2-CNPyR] MEDIDAS EN GRAVIMETRÍA A  
DIFERENTES PRESIONES Y TEMPERATURAS .....240

TABLA D4: SOLUBILIDADES DEL CO<sub>2</sub> EN ENIL-[P2228][2-CNPyR] MEDIDAS EN GRAVIMETRÍA A  
DIFERENTES PRESIONES Y TEMPERATURAS .....240

TABLA D5: RESULTADOS COMPLETOS DE LA REGRESIÓN DE LAS CURVAS CINETECAS DE ABSORCIÓN  
DE CO<sub>2</sub> EN [P666,14][2-CNPyR] MEDIDAS EN FTIR-ATR A EL MODELO DE ABSORCIÓN-  
REACCIÓN PROPUESTO .....241

**Tabla A1: Solubilidades, difusividades y coeficientes de difusión efectivos de CO<sub>2</sub> determinados experimentalmente.**

LI	Ø <sub>PM</sub> (mm)	Q CO <sub>2</sub> (mL/min)	Masa (mg)	T (°C)	P (bar)	X <sub>CO2</sub>	D <sub>CO2</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	D <sub>CO2</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	515	22,55	1	0,031	45,4	63,9
					5	0,129	58,5	
					10	0,230	64,3	
					15	0,311	75,3	
					20	0,378	76,3	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	511	35,45	1	0,020	60,0	77,6
					5	0,102	72,2	
					10	0,189	77,2	
					15	0,261	83,3	
					20	0,320	95,2	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	505	50,55	1	0,013	99,0	103,8
					5	0,077	103	
					10	0,146	100,4	
					15	0,206	104,8	
					20	0,258	111,7	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	50	513	23,55	1	0,028	56,0	60,6
					5	0,125	55,4	
					10	0,224	62,6	
					15	0,304	60,6	
					20	0,371	68,6	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	200	513	23,55	1	0,052	50,2	59,8
					5	0,126	53,0	
					10	0,226	57,7	
					15	0,307	62,9	
					20	0,372	70,3	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	10	100	323	21,95	1	0,050	51,1	61,4
					5	0,143	59,3	
					10	0,239	66,3	
					15	0,319	74,8	
					20	0,381	75,5	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	63	25,05	1	0,034	4,3	6,7
					5	0,130	10,8	
					10	0,231	7,5	
					15	0,314	5,2	
					20	0,383	5,3	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	151	23,85	1	0,030	14,5	19,6
					5	0,126	22,4	
					10	0,227	18,2	
					15	0,308	21,0	
					20	0,375	22,1	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	260	24,45	1	0,030	31,1	40,1
					5	0,128	36,8	
					10	0,227	39,2	
					15	0,309	42,6	
					20	0,375	50,6	

**Tabla A1 (cont.): Solubilidades, difusividades y coeficientes de difusión efectivos de CO<sub>2</sub> determinados experimentalmente.**

LI	Ø <sub>PM</sub> (mm)	Q CO <sub>2</sub> (mL/min)	Masa (mg)	T (°C)	P (bar)	X <sub>CO2</sub>	D <sub>CO2</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	D <sub>CO2</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	359	22,85	1	0,029	44,2	55,9
					5	0,126	52,1	
					10	0,226	51,7	
					15	0,309	66,5	
					20	0,375	65,1	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	670	23,55	1	0,030	57,1	64,8
					5	0,128	60,4	
					10	0,226	66,4	
					15	0,308	73,6	
					20	0,378	66,5	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	506	23,35	1	0,032	42,9	51,8
					5	0,142	44,9	
					10	0,254	51,8	
					15	0,344	60,0	
					20	0,418	59,5	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	562	34,95	1	0,026	55,6	60,7
					5	0,124	58,9	
					10	0,221	62,2	
					15	0,300	62,4	
					20	0,366	64,3	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	562	49,95	1	0,015	75,5	83
					5	0,092	78,3	
					10	0,172	84,0	
					15	0,238	87,5	
					20	0,299	89,7	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	58	23,75	1	0,052	1,7	3,7
					5	0,156	3,8	
					10	0,265	5,1	
					15	0,355	3,8	
					20	0,424	4,2	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	156	22,45	1	0,037	10,7	19,7
					5	0,148	23,3	
					10	0,261	24,2	
					15	0,349	18,3	
					20	0,421	21,8	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	255	23,35	1	0,036	24,8	35,8
					5	0,145	36,5	
					10	0,257	38,1	
					15	0,345	37,9	
					20	0,418	41,8	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	369	24,45	1	0,034	37,6	52,1
					5	0,146	39,5	
					10	0,258	52,4	
					15	0,346	63,2	
					20	0,417	67,5	

**Tabla A1 (cont.): Solubilidades, difusividades y coeficientes de difusión efectivos de CO<sub>2</sub> determinados experimentalmente.**

LI	Ø <sub>PM</sub> (mm)	Q CO <sub>2</sub> (mL/min)	Masa (mg)	T (°C)	P (bar)	X <sub>CO2</sub>	D <sub>CO2</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	D <sub>CO2</sub> (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	15	100	670	23,65	1	0,028	50,6	54,9
					5	0,139	52,7	
					10	0,255	55,1	
					15	0,348	56,0	
					20	0,402	60,2	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	15	100	533	25,55	1	0,015	23,5	28,8
					5	0,078	26,1	
					10	0,153	29,2	
					15	0,218	31,3	
					20	0,274	34,0	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	15	100	529	35,65	1	0,014	26,8	36,6
					5	0,069	38,1	
					10	0,132	41,0	
					15	0,187	37,9	
					20	0,238	39,0	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	15	100	525	49,65	1	0,011	37,3	48,9
					5	0,055	48,7	
					10	0,104	47,3	
					15	0,148	51,0	
					20	0,185	60,5	

**Tabla A2: Resultados de la modelización del coeficiente de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs empleando diversas correlaciones.**

LI	PM (g/mol)	T (°C)	$\mu$ (cP)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Difusividad (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)					
					Exp	Wilke- Chang	Hou y Baltus	Arnold	Morgan	Mod, Wilke- Chang
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	226,02	10	277,0	1,21	34,0	3,7	26,6	37,2	26,4	13,3
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	226,02	20	154,0	1,21	36,0	6,9	34,7	49,9	37,4	19,4
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	226,02	25	125,0	1,21	39,0	8,7	37,5	55,4	42,4	22,3
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	226,02	30	91,4	1,20	41,0	12,0	42,7	64,7	51,4	27,2
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	226,02	40	59,1	1,19	43,0	19,2	49,8	80,2	67,3	36,3
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	226,02	50	39,6	1,19	46,0	29,6	57,0	97,8	86,1	47,3
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	419,36	10	107,0	1,45	59,0	13,1	68,8	47,8	32,1	35,1
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	419,36	20	62,6	1,44	75,0	23,2	84,9	62,3	44,6	49,7
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	419,36	25	45,6	1,44	78,0	32,3	97,3	72,9	54,2	60,8
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	419,36	30	40,0	1,43	85,0	37,5	99,0	77,7	58,9	66,8
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	419,36	40	25,9	1,42	90,0	59,8	114,8	96,3	77,1	88,9
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	419,36	50	19,7	1,41	103,0	81,2	120,0	110,1	91,9	107,7
[bmpy][BF <sub>4</sub> ]	226,04	10	357,3	1,20	14,0	2,9	21,3	32,6	23,2	11,5
[bmpy][BF <sub>4</sub> ]	226,04	25	129,0	1,19	24,0	8,4	33,7	54,1	43,1	21,9
[bmpy][BF <sub>4</sub> ]	226,04	40	50,4	1,17	33,0	22,6	51,0	86,2	76,4	39,8
[bmpy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	10	125,5	1,20	43,0	11,3	23,9	39,9	43,1	32,5
[bmpy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	20	80,5	1,19	51,0	18,2	27,9	49,8	56,5	43,7
[bmpy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	25	65,2	1,19	57,0	22,9	29,8	55,2	64,5	50,2
[bmpy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	30	53,2	1,18	60,0	28,6	31,6	61,0	73,4	57,5
[bmpy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	40	36,1	1,17	69,0	43,5	35,9	73,9	93,1	74,5
[bmpy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	50	25,1	1,17	82,0	64,6	40,3	88,5	116,3	95,2
[emim][BETI]	491,33	10	190,6	1,61	19,0	8,0	66,7	34,7	18,6	27,9
[emim][BETI]	491,33	25	83,6	1,59	26,0	19,1	92,3	52,1	30,9	47,5
[emim][BETI]	491,33	40	43,4	1,57	36,0	38,6	114,9	72,0	46,5	73,1
[emim][BETI]	491,33	40	43,4	1,57	57,0	38,6	114,9	72,0	46,5	73,1
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	10	53,5	1,54	50,0	25,3	151,9	71,7	43,2	50,3
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	25	32,3	1,52	56,0	44,1	170,1	91,7	59,3	71,0
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	30	27,6	1,52	79,0	52,4	175,7	99,1	65,5	79,1
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	30	27,6	1,52	66,0	52,4	175,7	99,1	65,5	79,1
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	40	20,5	1,50	82,0	72,9	186,0	114,6	79,1	97,2
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	40	20,5	1,50	65,0	72,9	186,0	114,6	79,1	97,2



**Tabla A2 (cont.): Resultados de la modelización del coeficiente de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs empleando diversas correlaciones.**

LI	PM (g/mol)	T (°C)	$\mu$ (cP)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Difusividad (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)					
					Exp	LI	PM (g/mol)	T (°C)	$\mu$ (cP)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	50	15,5	1,49	130,0	99,5	195,2	131,5	94,6	118,2
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	50	15,5	1,49	117,0	99,5	195,2	131,5	94,6	118,2
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	60	11,9	1,48	180,0	133,5	203,1	149,5	112,0	142,0
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	60	11,9	1,48	128,0	133,5	203,1	149,5	112,0	142,0
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	70	9,3	1,47	210,0	176,1	209,8	168,6	131,4	169,0
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	70	9,3	1,47	166,0	176,1	209,8	168,6	131,4	169,0
[emim][TFA]	224,18	10	55,6	1,31	28,0	18,4	111,3	86,2	58,5	33,8
[emim][TFA]	224,18	25	31,5	1,29	35,0	34,3	130,2	114,0	83,4	49,7
[emim][TFA]	224,18	40	19,8	1,28	45,0	57,3	143,8	143,3	111,8	68,4
[emim][TFO]	260,23	10	69,9	1,38	23,0	15,8	110,3	73,1	45,5	32,7
[emim][TFO]	260,23	25	43,9	1,39	33,0	26,5	131,8	92,6	58,9	45,2
[emim][TFO]	260,23	40	27,6	1,41	42,0	44,3	158,7	117,2	76,2	62,3
[hmim][BF <sub>4</sub> ]	254,08	10	443,7	1,16	17,0	2,5	14,1	27,2	21,9	10,9
[hmim][BF <sub>4</sub> ]	254,08	25	173,7	1,12	27,0	6,6	18,7	42,9	40,8	19,9
[hmim][BF <sub>4</sub> ]	254,08	40	81,1	1,13	41,0	14,9	28,4	63,2	61,9	32,6
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	447,42	10	153,3	1,39	24,0	9,4	41,0	37,9	28,5	29,7
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	447,42	25	70,3	1,38	35,0	21,7	56,4	55,8	45,7	49,4
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	447,42	40	37,4	1,36	50,0	42,8	67,9	76,0	68,2	74,9
[omim][BF <sub>4</sub> ]	282,13	10	583,7	1,11	18,0	2,0	9,0	22,2	20,0	10,0
[omim][BF <sub>4</sub> ]	282,13	25	223,4	1,11	23,0	5,4	13,9	35,7	35,7	18,4
[omim][BF <sub>4</sub> ]	282,13	40	102,8	1,09	31,0	12,4	18,5	52,4	57,9	30,5
[pmmim][NTf <sub>2</sub> ] ]	419,36	10	141,4	1,47	40,0	9,9	61,0	41,8	26,5	29,8
[pmmim][NTf <sub>2</sub> ] ]	419,36	20	101,8	1,47	45,0	14,2	66,4	49,2	32,4	37,4
[pmmim][NTf <sub>2</sub> ] ]	419,36	25	87,1	1,46	56,0	16,9	68,0	53,0	35,9	41,7
[pmmim][NTf <sub>2</sub> ] ]	419,36	30	74,9	1,45	58,0	20,0	70,2	57,1	39,5	46,3
[pmmim][NTf <sub>2</sub> ] ]	419,36	40	56,2	1,45	79,0	27,6	74,0	65,8	47,3	56,5
[pmmim][NTf <sub>2</sub> ] ]	419,36	50	43,0	1,44	84,0	37,2	78,0	75,1	56,0	68,3
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	284,18	25	239,7	1,37	28,8	5,1	36,2	37,6	22,5	17,8
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	284,18	35	147,1	1,36	36,6	8,5	43,6	47,9	30,4	24,4
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	284,18	50	74,8	1,35	48,9	17,6	55,7	66,9	46,1	38,1

[omim][NTf <sub>2</sub> ]	475,47	25	90,0	1,32	51,8	17,5	36,9	46,9	43,0	44,5
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	475,47	35	71,4	1,31	60,7	22,7	37,2	52,5	50,0	52,6

**Tabla A2 (cont.): Resultados de la modelización del coeficiente de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs empleando diversas correlaciones.**

LI	PM (g/mol)	T (°C)	μ (cP)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Difusividad (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)					
					Exp	LI	PM (g/mol)	T (°C)	μ (cP)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	475,47	50	31,8	1,30	83,0	53,5	51,5	78,3	82,4	88,5
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	25	32,3	1,52	64,0	44,1	170,1	91,7	59,3	71,0
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	35	23,8	1,50	78,0	61,9	175,1	106,3	73,0	87,8
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	391,31	50	15,5	1,49	104,0	99,6	195,3	131,5	94,7	118,2

**Tabla B1: Constantes de Henry de CO<sub>2</sub> experimentales y calculadas por COSMO-RS empleadas en la validación del método COSMO-RS**

LI	T (K)	$K_H^{CO_2}_{exp}$ (bar)	$K_H^{CO_2}_{C-RS}$ (bar)	REF
[dcmim][NTf <sub>2</sub> ]	303	30,8	72,4	(Almantariotis, 2010)
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	298	30,5	65,7	
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	298	59,0	97,6	(Anderson, 2007)
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	33,0	70,8	
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	31,6	67,7	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	298	53,4	75,1	
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	37,0	70,8	(Baltus, 2004)
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	35,0	67,7	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	298	30,0	65,7	
[prmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	37,0	73,4	
[prmim][PF <sub>6</sub> ]	298	52,0	79,1	
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	298	56,5	97,6	(Cadena, 2004)
[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	298	61,0	102,4	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	298	35,6	77,3	
[emmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	39,3	69,4	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	298	53,4	75,1	
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	298	55,8	97,6	(Camper, 2006)
[dcmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	29	64,6	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	298	35,9	77,3	
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	298	57,8	97,6	(Palomar, 2011b)
[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	298	61,8	102,4	
[emim][BF <sub>4</sub> ]	298	80,4	120,5	
[bmim][TSO]	298	49,3	91,5	
[emim][TSO]	298	52,3	103,1	
[bmim][DCN]	298	56,9	108,82	
[emim][DCN]	298	79,8	129,0	
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	37,8	70,8	
[dcmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	31,2	64,6	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	298	36,8	77,3	

LI	T (K)	$K_H^{CO_2_{exp}}$ (bar)	$K_H^{CO_2_{C-RS}}$ (bar)	REF
[hpmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	31,2	66,4	
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	35,8	67,7	
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	298	30,8	65,7	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	298	53,8	75,1	
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	37,0	70,8	(Gonzalez-Miquel, 2013a)
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	298	55,0	75,1	
[dcmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	32,0	64,6	
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	298	34,0	67,7	(Gonzalez-Miquel, 2014)
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	298	33,0	65,69	
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	293	29,95	62,7	
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	303	36,41	79,4	(Jacquemin, 2007)
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	293	31,06	68,6	
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	303	37,9	86,7	
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	303	62,5	109,2	(Jacquemin, 2006a)
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	293	46,8	66,4	(Jacquemin, 2006b)
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	303	57,1	84,5	
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	293	77,2	117,6	(Jacquemin, 2008)
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	303	94,3	146,4	
[bmim][EtSO <sub>4</sub> ]	298	85,5	117,2	
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	298	117,6	131,5	(Pinto, 2013b)
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	298	36,6	77,3	
[epy][EtSO <sub>4</sub> ]	298	145	157,9	(Pinto, 2013a)
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	298	51,7	75,1	(Shiflett, 2006a)
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	303	66,4	109,2	
[omim][BF <sub>4</sub> ]	303	53,9	90,1	(Zhang, 2007)
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	303	33,4	79,4	

**Tabla B2: Volúmenes molares de los LIs puros y las mezclas empleados en la Ec. 5.2**

LI	$X_{[\text{emim}][\text{NTf}_2]}$	V (cm <sup>3</sup> /mol)
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	0	187,5
	0,25	204,9
	0,49	221,6
	0,75	239,7
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	1	257,1
[bmim][EtSO <sub>4</sub> ]	0	221,8
	0,24	230,3
	0,49	239,1
	0,74	248,0
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	1	257,2
[epy][EtSO <sub>4</sub> ]	0	182,2
	0,25	200,9
	0,49	218,9
	0,74	237,7
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	1	257,2

**Tabla B3: constantes de Henry (bar) calculadas por COSMO-RS a 25°C en las mezclas binarias de LIs con [emim][NTf<sub>2</sub>]. Coeficiente de actividad y  $\Delta K_H$  calculados a  $X_{[emim][NTf_2]}=0,5$**

IL <sub>2</sub>	X <sub>[emim][NTf<sub>2</sub>]</sub>											$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0		
[(EtOH)BuMe2N][MeSO <sub>4</sub> ]	86,5	78,2	71,3	65,5	60,6	56,3	52,7	49,5	46,8	44,3	42,2	1,34	-7,98
[1hx3mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	29,4	30,2	31,0	31,9	32,9	34,0	35,2	36,6	38,2	40,0	42,2	0,82	-1,78
[4mph-meim][PF <sub>6</sub> ]	32,1	32,6	33,1	33,8	34,6	35,6	36,6	37,8	39,1	40,6	42,2	0,87	-1,57
[4mph-mmim][PF <sub>6</sub> ]	33,0	33,5	34,0	34,6	35,4	36,3	37,2	38,3	39,5	40,8	42,2	0,86	-1,33
[b2mpy][BF <sub>4</sub> ]	72,9	66,4	61,2	57,0	53,5	50,7	48,3	46,4	44,7	43,4	42,2	1,30	-6,83
[b3mpy][BF <sub>4</sub> ]	60,1	56,6	53,7	51,2	49,2	47,5	46,1	44,9	43,8	42,9	42,2	1,11	-3,62
[b3mpy][DCN]	87,3	78,9	71,9	66,1	61,1	56,9	53,2	49,9	47,1	44,5	42,2	1,30	-7,88
[b4mpy][BF <sub>4</sub> ]	71,2	65,3	60,6	56,7	53,5	50,8	48,5	46,6	44,9	43,5	42,2	1,25	-5,88
[b4mpy][Cl]	87,0	79,7	73,6	68,4	63,8	59,7	55,9	52,2	48,8	45,4	42,2	0,97	-4,90
[b4mpy][NTf <sub>2</sub> ]	39,9	40,0	40,1	40,3	40,5	40,7	40,9	41,2	41,5	41,8	42,2	0,87	-0,38
[b4mpy][PF <sub>6</sub> ]	49,0	46,7	45,0	43,6	42,7	42,0	41,6	41,5	41,5	41,8	42,2	1,08	-3,58
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	61,1	57,0	53,7	51,1	48,9	47,2	45,7	44,6	43,6	42,8	42,2	1,14	-4,46
[bmim][Br]	52,2	50,1	48,4	47,1	46,0	45,2	44,4	43,8	43,2	42,7	42,2	1,06	-2,04
[bmim][BuSO <sub>4</sub> ]	70,0	65,8	62,0	58,6	55,5	52,6	50,1	47,8	45,7	43,8	42,2	1,14	-3,45
[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	55,3	53,5	51,8	50,3	48,8	47,5	46,3	45,1	44,1	43,1	42,2	0,98	-1,25
[bmim][DCN]	71,5	66,9	62,8	59,1	55,9	53,0	50,5	48,1	46,0	44,0	42,2	1,10	-3,79
[bmim][EtSO <sub>4</sub> ]	79,3	73,6	68,5	64,0	60,0	56,3	53,0	50,0	47,2	44,6	42,2	1,17	-4,41
[bmim][HxSO <sub>4</sub> ]	64,4	61,1	58,0	55,2	52,6	50,2	48,0	46,1	44,5	43,2	42,2	1,16	-3,11
[bmim][MeSO <sub>3</sub> ]	90,6	83,5	77,2	71,5	66,4	61,7	57,3	53,3	49,4	45,7	42,2	1,10	-4,71
[bmim][MeSO <sub>4</sub> ]	90,8	82,7	75,6	69,5	64,2	59,4	55,2	51,5	48,1	45,0	42,2	1,30	-7,07
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	36,1	36,6	37,0	37,6	38,1	38,7	39,3	39,9	40,6	41,4	42,2	0,85	-0,47
[bmim][OcPO <sub>4</sub> ]	59,6	57,5	55,4	53,3	51,2	49,1	47,2	45,4	43,8	42,7	42,2	0,97	-1,74
[bmim][OcSO <sub>4</sub> ]	60,5	57,7	55,1	52,7	50,4	48,3	46,4	44,8	43,5	42,6	42,2	1,18	-3,02
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	40,1	39,5	39,2	39,1	39,1	39,3	39,7	40,1	40,7	41,4	42,2	0,94	-1,84
[bmim][PrSO <sub>4</sub> ]	74,9	70,0	65,5	61,4	57,8	54,6	51,6	48,9	46,5	44,2	42,2	1,16	-3,97
[bmim][SCN]	49,7	47,5	45,7	44,4	43,4	42,7	42,3	42,0	41,9	42,0	42,2	1,07	-3,23
[bmim][TFA]	52,7	51,2	49,7	48,4	47,2	46,1	45,1	44,3	43,5	42,8	42,2	0,96	-1,34
[bmpyr][NTf <sub>2</sub> ]	35,0	35,5	36,1	36,7	37,3	38,0	38,7	39,5	40,3	41,2	42,2	0,84	-0,64
[bpy][BF <sub>4</sub> ]	76,7	69,4	63,5	58,7	54,8	51,6	49,0	46,8	45,0	43,4	42,2	1,34	-7,81
[bpy][NTf <sub>2</sub> ]	45,8	45,3	44,9	44,4	44,0	43,6	43,3	43,0	42,7	42,4	42,2	0,92	-0,39
[bpy][PF <sub>6</sub> ]	47,1	45,4	44,0	43,0	42,3	41,8	41,5	41,5	41,6	41,8	42,2	1,02	-2,85
[Bu4N][Br]	4,8	8,6	12,8	17,1	21,5	25,9	30,1	33,8	37,1	39,8	42,2	0,34	2,44
[Bu4P][BF <sub>4</sub> ]	29,9	30,4	31,0	31,6	32,4	33,3	34,4	35,8	37,4	39,5	42,2	0,92	-2,70
[Bu4P][Br]	10,0	13,5	17,1	20,7	24,4	28,0	31,4	34,5	37,3	39,8	42,2	0,43	1,96
[Bu4P][NTf <sub>2</sub> ]	26,4	27,0	27,6	28,4	29,3	30,4	31,7	33,4	35,6	38,4	42,2	0,92	-3,91
[Bu4P][PF <sub>6</sub> ]	22,7	23,6	24,6	25,7	27,0	28,5	30,3	32,4	35,0	38,2	42,2	0,90	-3,90
[C14Bu3P][Cl]	41,8	42,5	43,1	43,4	43,4	43,2	42,6	41,8	41,0	40,7	42,2	0,68	1,20
[C16mim][Cl]	61,4	58,9	56,5	54,0	51,6	49,3	47,1	45,1	43,4	42,3	42,2	1,15	-2,50
[dcmim][BF <sub>4</sub> ]	41,3	40,4	39,7	39,1	38,8	38,7	38,7	39,1	39,7	40,7	42,2	1,07	-3,08
[dcmim][Br]	30,1	30,9	31,6	32,5	33,5	34,6	35,8	37,2	38,6	40,3	42,2	0,87	-1,54

	X <sub>[emim][NTf2]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[dcmim][BuSO4]	56,1	53,9	51,7	49,7	47,7	46,0	44,4	43,1	42,2	41,8	42,2	1,21	-3,17	
[dcmim][CF3SO3]	41,4	40,8	40,2	39,8	39,4	39,3	39,2	39,5	39,9	40,8	42,2	1,03	-2,53	
[dcmim][Cl]	74,0	69,3	65,0	61,1	57,5	54,3	51,3	48,6	46,1	44,0	42,2	1,10	-3,79	
[dcmim][DCN]	51,8	49,8	48,0	46,4	45,0	43,8	42,8	42,1	41,7	41,7	42,2	1,14	-3,20	
[dcmim][EtSO4]	60,9	57,9	55,2	52,6	50,3	48,1	46,3	44,6	43,3	42,5	42,2	1,19	-3,37	
[dcmim][MeSO3]	67,3	63,7	60,2	57,1	54,1	51,4	49,0	46,8	44,9	43,3	42,2	1,14	-3,30	
[dcmim][MeSO4]	61,7	58,5	55,5	52,8	50,4	48,2	46,3	44,7	43,4	42,6	42,2	1,21	-3,72	
[dcmim][NTf2]	30,4	30,7	31,2	31,8	32,5	33,3	34,4	35,7	37,3	39,4	42,2	0,93	-2,96	
[dcmim][PrSO4]	58,3	55,8	53,4	51,1	49,0	47,1	45,4	43,9	42,8	42,2	42,2	1,20	-3,11	
[dcmim][TFA]	42,9	42,0	41,2	40,5	39,9	39,6	39,4	39,5	39,9	40,8	42,2	1,06	-3,01	
[eemim][CF3SO3]	55,9	54,1	52,5	50,9	49,5	48,1	46,8	45,6	44,4	43,3	42,2	0,96	-0,92	
[em(2)m(4)im][CF3SO3]	45,9	45,7	45,3	45,0	44,7	44,3	43,9	43,5	43,1	42,6	42,2	0,85	0,28	
[em(2)m(4)im][NTf2]	34,5	35,1	35,7	36,4	37,1	37,9	38,6	39,5	40,3	41,2	42,2	0,84	-0,47	
[em(2)m(4)im][NTf2]	36,0	36,5	37,0	37,5	38,0	38,6	39,3	39,9	40,6	41,4	42,2	0,85	-0,44	
[emim][BF4]	82,3	73,5	66,4	60,8	56,4	52,7	49,8	47,3	45,3	43,6	42,2	1,37	-9,52	
[emim][BuPO4]	76,6	71,5	67,0	62,9	59,1	55,7	52,5	49,6	46,9	44,5	42,2	1,04	-3,71	
[emim][BuSO4]	81,7	75,4	69,8	64,9	60,6	56,7	53,2	50,1	47,2	44,6	42,2	1,22	-5,21	
[emim][C2HF4SO3]	70,2	65,9	62,0	58,6	55,5	52,7	50,1	47,8	45,8	43,9	42,2	1,17	-3,52	
[emim][C2HF4SO3]	72,2	67,6	63,4	59,7	56,3	53,3	50,6	48,2	46,0	44,0	42,2	1,21	-3,86	
[emim][C2HF4SO3s]	72,2	67,6	63,4	59,7	56,3	53,3	50,6	48,2	46,0	44,0	42,2	1,21	-3,86	
[emim][C4F7O2]	41,0	41,2	41,3	41,5	41,6	41,7	41,8	41,9	42,0	42,1	42,2	0,85	0,13	
[emim][C4F7SO3]	34,2	34,9	35,6	36,3	37,0	37,8	38,6	39,4	40,3	41,2	42,2	0,81	-0,38	
[emim][CF3SO3]	66,1	62,7	59,6	56,8	54,2	51,8	49,6	47,5	45,6	43,8	42,2	1,05	-2,39	
[emim][Cl]	134,2	121,2	108,0	95,7	84,8	75,1	66,7	59,4	53,0	47,3	42,2	1,44	-13,08	
[emim][DCN]	90,2	82,0	74,9	68,8	63,5	58,9	54,8	51,1	47,8	44,9	42,2	1,22	-7,32	
[emim][EtSO4]	92,6	84,6	77,5	71,3	65,7	60,8	56,4	52,4	48,7	45,3	42,2	1,24	-6,58	
[emim][HxSO4]	72,6	67,8	63,6	59,7	56,3	53,2	50,5	48,0	45,8	43,8	42,2	1,20	-4,16	
[emim][MeSO3]	105,3	95,5	86,9	79,2	72,3	66,1	60,5	55,3	50,6	46,2	42,2	1,22	-7,66	
[emim][MeSO4]	110,0	98,3	88,1	79,3	71,7	65,1	59,4	54,3	49,8	45,8	42,2	1,42	-10,95	
[emim][OcSO4]	66,2	62,5	59,1	56,0	53,2	50,6	48,3	46,3	44,6	43,2	42,2	1,20	-3,60	
[emim][PF6]	54,1	50,7	48,1	46,2	44,8	43,8	43,1	42,6	42,3	42,2	42,2	1,09	-4,34	
[emim][PrSO4]	85,4	78,5	72,4	67,1	62,4	58,2	54,4	50,9	47,8	44,9	42,2	1,21	-5,62	
[emim][SCN]	63,2	58,7	54,9	51,8	49,3	47,3	45,7	44,5	43,5	42,7	42,2	1,23	-5,38	
[emim][TFA]	63,2	60,1	57,4	54,9	52,6	50,5	48,6	46,8	45,2	43,6	42,2	1,01	-2,16	
[emmim][NTf2]	34,9	35,6	36,2	36,9	37,6	38,4	39,1	39,8	40,6	41,4	42,2	0,82	-0,16	
[empyr][NTf2]	39,8	40,0	40,2	40,4	40,6	40,9	41,1	41,3	41,6	41,9	42,2	0,86	-0,14	
[epy][EtSO4]	117,1	104,0	92,7	83,1	74,8	67,6	61,2	55,6	50,7	46,2	42,2	1,51	-12,11	
[epy][MeSO4]	131,9	115,8	101,9	90,1	79,9	71,2	63,8	57,3	51,6	46,6	42,2	1,65	-15,78	
[epy][NTf2]	52,5	51,1	49,8	48,6	47,5	46,5	45,5	44,6	43,7	42,9	42,2	0,97	-0,84	
[epy][PF6]	67,0	60,6	55,7	52,0	49,1	47,0	45,3	44,1	43,2	42,6	42,2	1,26	-7,63	
[hpmim][BF4]	45,9	44,5	43,3	42,3	41,7	41,2	41,0	41,0	41,2	41,6	42,2	1,05	-2,83	
[hpmim][Br]	35,1	35,3	35,6	36,0	36,7	37,5	38,3	39,3	40,2	41,2	42,2	0,88	-1,18	
[hpmim][BuSO4]	62,0	58,9	56,0	53,4	50,9	48,7	46,8	45,1	43,7	42,7	42,2	1,18	-3,34	
[hpmim][CF3SO3]	45,0	44,2	43,5	42,8	42,3	41,9	41,6	41,5	41,6	41,8	42,2	0,98	-1,68	

	X <sub>[emim][NTf2]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[hpmim][Cl]	86,0	79,1	73,1	67,8	63,1	58,9	55,1	51,5	48,2	45,1	42,2	1,10	-5,15	
[hpmim][DCN]	58,4	55,7	53,3	51,1	49,2	47,5	46,0	44,7	43,7	42,8	42,2	1,09	-2,79	
[hpmim][EtSO4]	67,5	63,7	60,2	57,1	54,2	51,6	49,2	47,0	45,2	43,5	42,2	1,16	-3,28	
[hpmim][HxSO4]	57,9	55,5	53,1	50,9	48,8	46,9	45,2	43,8	42,7	42,1	42,2	1,19	-3,15	
[hpmim][MeSO3]	76,4	71,2	66,5	62,3	58,5	55,1	52,0	49,2	46,6	44,3	42,2	1,13	-4,21	
[hpmim][MeSO4]	74,3	69,2	64,6	60,6	56,9	53,7	50,8	48,2	45,9	43,9	42,2	1,23	-4,55	
[hpmim][NTf2]	32,0	32,5	33,1	33,7	34,5	35,3	36,3	37,5	38,8	40,3	42,2	0,88	-1,78	
[hpmim][OcSO4]	54,7	52,6	50,7	48,8	47,0	45,3	43,8	42,6	41,8	41,5	42,2	1,21	-3,10	
[hpmim][PF6]	32,5	32,7	33,1	33,6	34,3	35,2	36,2	37,3	38,7	40,3	42,2	0,91	-2,16	
[hpmim][PrSO4]	64,2	60,9	57,7	54,8	52,2	49,9	47,7	45,9	44,3	43,1	42,2	1,16	-3,35	
[hxmim][BF4]	50,9	48,7	46,9	45,4	44,3	43,4	42,8	42,4	42,1	42,1	42,2	1,07	-3,10	
[hxmim][Br]	49,4	47,5	45,9	44,8	44,0	43,4	43,0	42,7	42,5	42,3	42,2	1,04	-2,41	
[hxmim][BuSO4]	64,3	61,0	57,9	55,1	52,5	50,1	48,0	46,1	44,5	43,2	42,2	1,15	-3,08	
[hxmim][CF3SO3]	49,3	48,1	47,0	46,0	45,1	44,4	43,7	43,2	42,7	42,4	42,2	0,97	-1,37	
[hxmim][Cl]	106,9	94,8	85,0	76,8	69,8	63,8	58,5	53,8	49,6	45,7	42,2	1,29	-10,76	
[hxmim][DCN]	61,4	58,3	55,6	53,1	50,9	48,9	47,2	45,7	44,3	43,2	42,2	1,08	-2,86	
[hxmim][EtSO4]	70,7	66,3	62,3	58,7	55,5	52,6	50,0	47,7	45,6	43,8	42,2	1,16	-3,80	
[hxmim][HxSO4]	60,0	57,4	54,8	52,4	50,2	48,2	46,3	44,8	43,5	42,6	42,2	1,17	-2,89	
[hxmim][MeSO3]	77,4	72,3	67,8	63,6	59,9	56,4	53,2	50,2	47,4	44,7	42,2	1,07	-3,37	
[hxmim][MeSO4]	75,9	70,5	65,7	61,5	57,7	54,4	51,4	48,7	46,3	44,1	42,2	1,20	-4,65	
[hxmim][NTf2]	33,3	33,8	34,4	35,0	35,7	36,4	37,3	38,3	39,4	40,7	42,2	0,86	-1,29	
[hxmim][OcSO4]	56,8	54,6	52,4	50,3	48,3	46,5	44,9	43,5	42,4	41,9	42,2	1,20	-2,99	
[hxmim][PF6]	34,7	34,8	35,0	35,4	35,9	36,6	37,4	38,3	39,5	40,7	42,2	0,91	-1,85	
[hxmim][PrSO4]	67,3	63,5	60,0	56,9	54,0	51,4	49,1	47,0	45,1	43,5	42,2	1,15	-3,28	
[hxmim][TFA]	47,8	46,6	45,6	44,7	43,9	43,2	42,7	42,3	42,1	42,1	42,2	0,98	-1,76	
[hxmpyr][NTf2]	32,0	32,6	33,2	33,9	34,7	35,6	36,6	37,7	39,0	40,5	42,2	0,85	-1,49	
[Hxpy][PF6]	39,4	38,8	38,5	38,3	38,4	38,6	39,0	39,5	40,2	41,1	42,2	0,96	-2,18	
[meOemim][NTf2]	38,0	38,4	38,8	39,2	39,6	40,0	40,4	40,8	41,3	41,7	42,2	0,84	-0,14	
[meOemim][NTf2]	83,6	75,2	68,3	62,6	57,9	54,0	50,7	48,0	45,7	43,8	42,2	1,42	-8,92	
[mim][BuSO4]	93,7	85,1	77,5	71,0	65,3	60,3	55,9	51,9	48,3	45,1	42,2	1,34	-7,68	
[mim][CF3SO3]	79,9	73,6	68,2	63,4	59,2	55,5	52,3	49,3	46,7	44,3	42,2	1,19	-5,50	
[mim][EtSO4]	112,3	100,4	90,0	80,9	73,1	66,2	60,2	54,9	50,2	46,0	42,2	1,45	-11,03	
[mim][HxSO4]	81,8	75,2	69,5	64,5	60,1	56,2	52,7	49,6	46,8	44,4	42,2	1,30	-5,81	
[mim][MeSO3]	119,5	108,5	97,8	87,9	78,9	70,9	63,8	57,5	51,9	46,8	42,2	1,38	-9,94	
[mim][MeSO4]	127,1	112,7	99,7	88,3	78,5	70,1	62,8	56,6	51,2	46,4	42,2	1,60	-14,54	
[mim][NTf2]	48,7	47,9	47,2	46,5	45,8	45,2	44,5	43,9	43,3	42,7	42,2	0,91	-0,26	
[mim][OcSO4]	73,2	68,2	63,8	59,8	56,2	53,0	50,2	47,7	45,5	43,7	42,2	1,27	-4,65	
[mim][PF6]	69,3	61,8	56,3	52,3	49,3	47,0	45,3	44,1	43,2	42,6	42,2	1,29	-8,72	
[mim][PrSO4]	102,0	91,8	83,0	75,3	68,7	62,9	57,8	53,3	49,2	45,5	42,2	1,39	-9,14	
[mim][SCN]	80,9	72,4	65,2	59,5	54,9	51,4	48,5	46,3	44,6	43,2	42,2	1,50	-10,20	
[mim][TFA]	73,8	68,8	64,3	60,4	57,0	53,9	51,1	48,6	46,3	44,1	42,2	1,08	-4,11	
[mmim][BF4]	104,9	89,9	78,2	69,3	62,3	56,9	52,5	49,1	46,3	44,0	42,2	1,67	-16,69	
[mmim][EtPO4]	96,1	88,0	80,8	74,3	68,5	63,2	58,3	53,9	49,7	45,8	42,2	1,12	-5,96	
[mmim][MeSO4]	127,1	112,7	99,7	88,3	78,5	70,1	62,8	56,6	51,2	46,4	42,2	1,60	-14,54	



	X <sub>[emim][NTf2]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[mmpyr][NTf2]	40,6	40,7	40,8	41,0	41,1	41,2	41,4	41,6	41,8	42,0	42,2	0,87	-0,15	
[nmim][BF4]	41,9	40,9	40,1	39,6	39,2	39,0	39,1	39,4	40,0	40,9	42,2	1,05	-2,97	
[nmim][Br]	31,7	32,3	32,9	33,7	34,5	35,5	36,7	37,9	39,2	40,6	42,2	0,88	-1,41	
[nmim][BuSO4]	58,0	55,5	53,1	50,9	48,8	46,9	45,2	43,7	42,7	42,1	42,2	1,20	-3,25	
[nmim][CF3SO3]	42,2	41,6	41,0	40,5	40,2	40,0	39,9	40,0	40,4	41,1	42,2	1,01	-2,24	
[nmim][Cl]	77,9	72,5	67,6	63,3	59,3	55,8	52,5	49,5	46,8	44,3	42,2	1,12	-4,30	
[nmim][DCN]	54,3	52,1	50,1	48,3	46,7	45,3	44,1	43,2	42,5	42,2	42,2	1,11	-2,92	
[nmim][EtSO4]	62,6	59,5	56,7	54,0	51,6	49,4	47,4	45,6	44,1	42,9	42,2	1,16	-2,99	
[nmim][MeSO3]	70,0	66,0	62,2	58,7	55,5	52,6	49,9	47,5	45,4	43,6	42,2	1,13	-3,50	
[nmim][MeSO4]	67,9	63,9	60,2	56,8	53,8	51,1	48,7	46,6	44,8	43,3	42,2	1,23	-3,93	
[nmim][NTf2]	30,8	31,2	31,7	32,3	33,0	33,9	34,9	36,2	37,8	39,7	42,2	0,92	-2,63	
[nmim][PF6]	30,0	30,4	30,9	31,6	32,4	33,3	34,5	35,9	37,6	39,7	42,2	0,93	-2,77	
[nmim][PrSO4]	59,8	57,1	54,5	52,1	49,8	47,8	46,0	44,4	43,2	42,4	42,2	1,18	-3,20	
[o3mpy][BF4]	52,2	49,8	47,7	46,0	44,6	43,5	42,7	42,2	41,9	41,9	42,2	1,14	-3,68	
[o3mpy][NTf2]	31,7	32,1	32,6	33,2	33,9	34,8	35,7	36,9	38,3	40,1	42,2	0,90	-2,18	
[OH-emim][BF4]	107,2	92,2	80,6	71,5	64,4	58,6	53,9	50,1	47,0	44,3	42,2	1,68	-16,08	
[OH-emim][NTf2]	53,5	52,3	51,1	49,8	48,7	47,5	46,4	45,3	44,2	43,2	42,2	0,95	-0,36	
[omim][BF4]	45,1	43,8	42,7	41,8	41,2	40,8	40,6	40,6	40,9	41,4	42,2	1,06	-2,89	
[omim][Br]	43,5	42,3	41,5	40,9	40,6	40,5	40,5	40,8	41,1	41,6	42,2	1,02	-2,36	
[omim][BuSO4]	60,8	58,0	55,4	52,9	50,6	48,4	46,5	44,9	43,5	42,6	42,2	1,19	-3,04	
[omim][CF3SO3]	45,4	44,5	43,7	43,0	42,5	42,0	41,7	41,5	41,5	41,8	42,2	0,99	-1,80	
[omim][CF3SO3]	45,4	44,5	43,7	43,0	42,5	42,0	41,7	41,5	41,5	41,8	42,2	0,99	-1,80	
[omim][Cl]	96,3	86,6	78,5	71,5	65,5	60,3	55,8	51,7	48,2	45,0	42,2	1,29	-8,89	
[omim][DCN]	56,3	53,8	51,6	49,7	47,9	46,4	45,1	44,0	43,1	42,5	42,2	1,10	-2,83	
[omim][EtSO4]	64,8	61,5	58,4	55,5	52,9	50,5	48,3	46,3	44,6	43,2	42,2	1,15	-3,05	
[omim][HxSO4]	56,1	54,0	52,0	50,0	48,1	46,3	44,8	43,4	42,4	41,9	42,2	1,18	-2,82	
[omim][MeSO3]	73,1	68,5	64,3	60,5	57,0	53,8	51,0	48,4	46,0	44,0	42,2	1,13	-3,78	
[omim][MeSO4]	68,4	64,4	60,6	57,3	54,2	51,5	49,1	46,9	45,0	43,5	42,2	1,19	-3,79	
[omim][NTf2]	31,4	31,9	32,4	33,0	33,8	34,6	35,7	36,9	38,3	40,1	42,2	0,89	-2,15	
[omim][PF6]	31,1	31,4	31,9	32,5	33,3	34,2	35,3	36,6	38,2	40,0	42,2	0,92	-2,42	
[omim][PrSO4]	61,9	59,0	56,2	53,6	51,3	49,1	47,1	45,4	43,9	42,8	42,2	1,16	-2,95	
[omim][TFA]	44,7	43,7	42,8	42,1	41,5	41,0	40,8	40,7	40,9	41,4	42,2	1,01	-2,39	
[phmim][EtSO4]	49,5	48,2	47,0	45,9	44,8	43,8	43,0	42,3	41,9	41,8	42,2	1,05	-2,01	
[phmim][MeSO4]	75,7	70,8	66,4	62,4	58,7	55,4	52,3	49,5	46,9	44,5	42,2	1,15	-3,55	
[phmim][NTf2]	42,3	42,4	42,4	42,4	42,4	42,4	42,4	42,4	42,3	42,3	42,2	0,86	0,20	
[pmim][BF4]	53,7	51,0	48,8	47,1	45,7	44,6	43,7	43,1	42,6	42,3	42,2	1,08	-3,34	
[pmim][Br]	37,2	37,6	38,0	38,5	39,1	39,7	40,4	40,9	41,5	41,9	42,2	0,86	0,02	
[pmim][BuSO4]	67,1	63,2	59,7	56,5	53,6	51,0	48,7	46,6	44,9	43,4	42,2	1,17	-3,60	
[pmim][CF3SO3]	49,0	47,9	46,9	46,0	45,2	44,4	43,8	43,3	42,8	42,5	42,2	0,96	-1,16	
[pmim][DCN]	66,1	62,3	58,9	55,9	53,2	50,9	48,7	46,8	45,1	43,6	42,2	1,09	-3,29	
[pmim][EtSO4]	74,5	69,6	65,2	61,2	57,7	54,4	51,5	48,9	46,4	44,2	42,2	1,16	-3,90	
[pmim][HxSO4]	61,8	58,8	55,9	53,3	50,9	48,7	46,7	45,1	43,7	42,7	42,2	1,18	-3,30	
[pmim][MeSO3]	85,3	78,4	72,5	67,2	62,6	58,4	54,6	51,2	48,0	45,0	42,2	1,14	-5,33	
[pmim][MeSO4]	80,6	74,4	69,0	64,2	60,0	56,2	52,8	49,8	47,0	44,5	42,2	1,21	-5,18	

	X <sub>[emim][NTf2]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[pmim][NTf2]	34,4	34,9	35,4	36,0	36,7	37,4	38,2	39,0	40,0	41,0	42,2	0,85	-0,90	
[pmim][OcSO4]	57,3	54,8	52,4	50,2	48,1	46,3	44,6	43,3	42,4	41,9	42,2	1,22	-3,48	
[pmim][PF6]	36,1	36,1	36,2	36,4	36,8	37,4	38,1	38,9	39,9	41,0	42,2	0,92	-1,76	
[pmim][PrSO4]	70,5	66,1	62,1	58,6	55,4	52,5	49,9	47,6	45,5	43,7	42,2	1,16	-3,83	
[pmim][TFA]	49,7	48,4	47,2	46,2	45,2	44,4	43,8	43,2	42,7	42,4	42,2	0,96	-1,48	
[pmpyr][NTf2]	33,0	33,5	34,2	34,9	35,6	36,5	37,4	38,4	39,5	40,8	42,2	0,85	-1,11	
[Pr3N][HSO4]	78,2	72,4	67,4	63,0	59,1	55,7	52,5	49,6	47,0	44,5	42,2	1,27	-4,55	
[pr4mpy][BF4]	76,4	69,3	63,5	58,9	55,1	51,9	49,3	47,1	45,2	43,6	42,2	1,32	-7,33	
[prmim][BF4]	68,0	62,5	58,1	54,5	51,6	49,2	47,3	45,6	44,3	43,1	42,2	1,21	-5,86	
[prmim][Br]	54,6	53,1	51,6	50,1	48,7	47,4	46,3	45,2	44,2	43,2	42,2	1,06	-0,97	
[prmim][BuSO4]	77,6	72,1	67,1	62,7	58,8	55,2	52,1	49,2	46,6	44,3	42,2	1,21	-4,64	
[prmim][CF3SO3]	58,5	56,3	54,2	52,3	50,5	48,9	47,4	45,9	44,6	43,4	42,2	1,00	-1,46	
[prmim][Cl]	107,8	98,4	89,6	81,6	74,4	67,9	61,9	56,4	51,3	46,6	42,2	1,13	-7,10	
[prmim][DCN]	78,0	72,1	66,9	62,4	58,5	55,0	51,9	49,1	46,6	44,3	42,2	1,15	-5,07	
[prmim][EtSO4]	84,4	77,8	72,0	66,9	62,3	58,1	54,4	51,0	47,8	44,9	42,2	1,18	-5,15	
[prmim][HxSO4]	69,7	65,5	61,6	58,1	54,9	52,1	49,5	47,2	45,2	43,6	42,2	1,20	-3,85	
[prmim][MeSO3]	97,8	89,0	81,3	74,6	68,6	63,2	58,4	53,9	49,7	45,8	42,2	1,18	-6,76	
[prmim][MeSO4]	97,2	88,0	80,0	73,1	67,0	61,7	56,9	52,7	48,8	45,4	42,2	1,31	-8,01	
[prmim][NTf2]	38,6	38,9	39,2	39,5	39,9	40,2	40,6	41,0	41,4	41,8	42,2	0,85	-0,14	
[prmim][OcSO4]	60,9	57,9	55,2	52,6	50,3	48,2	46,4	44,8	43,5	42,6	42,2	1,18	-3,30	
[prmim][PF6]	43,9	42,7	41,8	41,2	40,9	40,7	40,8	41,0	41,3	41,7	42,2	0,98	-2,29	
[prmim][PrSO4]	78,5	72,8	67,8	63,3	59,4	55,8	52,6	49,7	47,0	44,5	42,2	1,17	-4,49	
[prmim][TFA]	56,7	54,7	52,8	51,1	49,5	48,0	46,7	45,4	44,3	43,2	42,2	0,97	-1,43	
[prmmim][Cl]	99,7	91,0	83,3	76,5	70,4	64,8	59,7	54,9	50,4	46,2	42,2	1,06	-6,12	
[prmpyr][DCN]	95,5	84,1	75,1	68,0	62,2	57,5	53,5	50,1	47,1	44,5	42,2	1,44	-11,37	
[prmpyr][NTf2]	36,5	37,0	37,4	37,9	38,5	39,0	39,6	40,2	40,8	41,5	42,2	0,85	-0,37	
[prpy][BF4]	87,6	77,5	69,5	63,2	58,2	54,1	50,7	47,9	45,6	43,8	42,2	1,46	-10,85	
[py][C4H9SO5]	93,2	84,9	77,5	71,1	65,5	60,6	56,2	52,2	48,6	45,3	42,2	1,29	-7,11	

**Tabla B4: constantes de Henry (bar) calculadas por COSMO-RS a 25°C en las mezclas binarias de LIs con [emim][EtSO<sub>4</sub>]. Coeficiente de actividad y  $\Delta K_H$  calculados a  $X_{[\text{emim}][\text{EtSO}_4]}=0,5$**

	X <sub>[emim][EtSO<sub>4</sub>]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[(EtOH)BuMe <sub>2</sub> N][MeSO <sub>4</sub> ]	86,5	86,9	87,4	87,9	88,4	89,0	89,7	90,3	91,0	91,8	92,6	0,98	-0,52	
[1hx3mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	29,4	32,1	35,2	38,9	43,1	48,1	54,1	61,2	69,7	80,1	92,6	1,62	-12,87	
[4mph-meim][PF <sub>6</sub> ]	32,1	36,3	40,9	45,9	51,2	57,0	63,2	69,9	77,0	84,6	92,6	1,14	-5,37	
[4mph-mmim][PF <sub>6</sub> ]	33,0	37,3	41,9	46,9	52,3	58,0	64,1	70,7	77,6	84,9	92,6	1,11	-4,79	
[b2mpy][BF <sub>4</sub> ]	72,9	74,8	76,7	78,6	80,6	82,6	84,5	86,5	88,6	90,6	92,6	0,96	-0,19	
[b3mpy][BF <sub>4</sub> ]	60,1	63,3	66,4	69,6	72,8	76,1	79,4	82,7	86,0	89,3	92,6	1,01	-0,28	
[b3mpy][DCN]	87,3	88,0	88,6	89,2	89,7	90,2	90,8	91,3	91,7	92,2	92,6	0,94	0,27	
[b4mpy][BF <sub>4</sub> ]	71,2	73,4	75,5	77,6	79,8	81,9	84,1	86,2	88,4	90,5	92,6	0,96	0,01	
[b4mpy][Cl]	87,0	87,7	88,2	88,7	89,3	89,8	90,4	90,9	91,5	92,1	92,6	0,87	-0,03	
[b4mpy][NTf <sub>2</sub> ]	39,9	43,2	46,8	50,7	55,0	59,8	65,0	70,9	77,4	84,6	92,6	1,20	-6,48	
[b4mpy][PF <sub>6</sub> ]	49,0	53,2	57,5	61,9	66,3	70,8	75,2	79,7	84,1	88,4	92,6	0,92	-0,07	
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	61,1	64,3	67,5	70,7	73,9	77,1	80,3	83,4	86,5	89,6	92,6	0,98	0,26	
[bmim][Br]	52,2	56,2	60,1	64,1	68,1	72,2	76,3	80,4	84,5	88,6	92,6	0,98	-0,21	
[bmim][BuSO <sub>4</sub> ]	70,0	71,6	73,4	75,2	77,2	79,3	81,6	84,0	86,7	89,5	92,6	1,08	-2,02	
[bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	55,3	58,4	61,7	65,0	68,5	72,2	76,0	80,0	84,1	88,3	92,6	1,07	-1,80	
[bmim][Cl]	120,6	117,0	113,5	110,3	107,3	104,5	101,8	99,3	97,0	94,8	92,6	0,86	-2,14	
[bmim][DCN]	71,5	73,9	76,3	78,6	80,8	83,0	85,1	87,2	89,1	90,9	92,6	0,97	0,97	
[bmim][EtSO <sub>4</sub> ]	79,3	80,5	81,6	82,8	84,1	85,4	86,7	88,1	89,6	91,1	92,6	0,99	-0,59	
[bmim][HxSO <sub>4</sub> ]	64,4	66,2	68,1	70,2	72,5	75,0	77,8	80,9	84,4	88,3	92,6	1,18	-3,53	
[bmim][MeSO <sub>3</sub> ]	90,6	90,7	90,9	91,1	91,3	91,4	91,6	91,9	92,1	92,3	92,6	0,91	-0,17	
[bmim][MeSO <sub>4</sub> ]	90,8	91,1	91,3	91,5	91,7	91,9	92,0	92,2	92,4	92,5	92,6	0,93	0,16	
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	36,1	39,3	42,8	46,6	50,9	55,8	61,3	67,5	74,8	83,1	92,6	1,34	-8,59	
[bmim][OcPO <sub>4</sub> ]	59,6	61,2	63,0	65,0	67,3	69,9	72,9	76,5	80,9	86,2	92,6	1,32	-6,22	
[bmim][OcSO <sub>4</sub> ]	60,5	62,2	64,2	66,4	68,8	71,6	74,7	78,3	82,5	87,2	92,6	1,29	-4,97	
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	40,1	45,1	50,2	55,4	60,7	66,1	71,5	76,8	82,2	87,4	92,6	0,97	-0,30	
[bmim][PrSO <sub>4</sub> ]	74,9	76,3	77,8	79,3	80,9	82,6	84,4	86,3	88,3	90,4	92,6	1,03	-1,21	
[bmim][SCN]	49,7	53,7	57,8	62,0	66,2	70,5	74,8	79,2	83,7	88,1	92,6	1,02	-0,69	
[bmim][TFA]	52,7	56,2	59,7	63,5	67,3	71,4	75,5	79,8	84,1	88,4	92,6	1,09	-1,29	
[bmpy][Br]	31,5	37,0	42,6	48,4	54,4	60,6	66,9	73,3	79,7	86,2	92,6	1,01	-1,46	
[bmpyr][NTf <sub>2</sub> ]	35,0	38,5	42,4	46,7	51,4	56,7	62,5	69,0	76,1	84,0	92,6	1,24	-7,16	
[bpy][BF <sub>4</sub> ]	76,7	78,4	80,0	81,7	83,3	84,9	86,5	88,1	89,6	91,1	92,6	0,92	0,24	
[bpy][NTf <sub>2</sub> ]	45,8	49,3	52,9	56,8	60,9	65,3	70,1	75,2	80,6	86,4	92,6	1,04	-3,88	
[bpy][PF <sub>6</sub> ]	47,1	52,0	57,0	61,9	66,7	71,5	76,1	80,5	84,8	88,8	92,6	0,87	1,59	
[C16mim][Cl]	61,4	62,9	64,4	66,2	68,2	70,6	73,3	76,7	80,8	86,0	92,6	1,47	-6,46	
[dcmim][BF <sub>4</sub> ]	41,3	44,7	48,4	52,4	56,8	61,6	66,9	72,6	78,8	85,5	92,6	1,23	-5,36	
[dcmim][Br]	30,1	34,2	38,5	43,3	48,4	54,1	60,3	67,2	74,7	83,2	92,6	1,24	-7,27	
[dcmim][BuSO <sub>4</sub> ]	56,1	57,9	59,8	62,0	64,6	67,6	71,1	75,2	80,0	85,8	92,6	1,47	-6,78	
[dcmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	41,4	44,0	46,9	50,3	54,1	58,4	63,5	69,4	76,2	83,9	92,6	1,42	-8,56	
[dcmim][Cl]	74,0	75,1	76,2	77,5	78,8	80,4	82,2	84,3	86,6	89,4	92,6	1,11	-2,88	
[dcmim][DCN]	51,8	54,2	56,9	60,0	63,3	67,1	71,4	76,0	81,2	86,8	92,6	1,30	-5,08	

	X <sub>[emim][EtSO4]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[dcmim][EtSO4]	60,9	62,6	64,5	66,7	69,1	71,9	75,0	78,5	82,6	87,3	92,6	1,29	-4,88	
[dcmim][HxSO4]	53,5	55,2	57,1	59,3	61,9	64,9	68,6	72,9	78,2	84,7	92,6	1,62	-8,11	
[dcmim][MeSO3]	67,3	68,7	70,3	72,1	74,1	76,3	78,8	81,6	84,8	88,5	92,6	1,18	-3,69	
[dcmim][MeSO4]	61,7	63,4	65,4	67,6	70,1	72,9	76,0	79,5	83,5	87,8	92,6	1,26	-4,25	
[dcmim][NTf2]	30,4	32,9	35,7	39,1	43,0	47,7	53,3	60,3	68,9	79,5	92,6	1,74	-13,82	
[dcmim][PrSO4]	58,3	60,0	62,0	64,2	66,7	69,6	72,9	76,8	81,2	86,5	92,6	1,37	-5,84	
[dcmim][TFA]	42,9	45,4	48,1	51,3	55,0	59,3	64,3	70,1	76,8	84,3	92,6	1,49	-8,47	
[eeim][CF3SO3]	55,9	58,9	62,0	65,3	68,7	72,3	76,0	79,9	84,0	88,2	92,6	1,08	-1,98	
[emim][BF4]	82,3	82,8	83,5	84,2	85,2	86,3	87,4	88,6	89,9	91,3	92,6	0,94	-1,23	
[emim][BuPO4]	76,6	77,7	78,8	80,1	81,5	83,0	84,7	86,4	88,3	90,4	92,6	1,01	-1,59	
[emim][BuSO4]	81,7	82,6	83,6	84,6	85,6	86,7	87,8	88,9	90,1	91,4	92,6	0,98	-0,45	
[emim][C2HF4SO3]	70,2	72,4	74,7	77,0	79,2	81,5	83,7	86,0	88,2	90,4	92,6	0,90	0,09	
[emim][C2HF4SO3]	72,2	74,3	76,3	78,3	80,4	82,4	84,5	86,5	88,6	90,6	92,6	0,90	0,01	
[emim][C2HF4SO3s]	72,2	74,3	76,3	78,3	80,4	82,4	84,5	86,5	88,6	90,6	92,6	0,90	0,01	
[emim][C4F7O2]	41,0	44,2	47,7	51,5	55,7	60,3	65,5	71,2	77,6	84,7	92,6	1,29	-6,47	
[emim][C4F7SO3]	34,2	36,9	40,1	43,6	47,7	52,4	58,0	64,5	72,2	81,5	92,6	1,48	-10,98	
[emim][CF3SO3]	66,1	68,5	70,9	73,4	75,9	78,5	81,2	83,9	86,7	89,6	92,6	1,01	-0,89	
[emim][Cl]	134,2	130,9	126,8	122,5	118,0	113,5	109,1	104,7	100,5	96,5	92,6	0,82	0,11	
[emim][DCN]	90,2	90,7	91,1	91,5	91,7	92,0	92,2	92,3	92,5	92,6	92,6	0,91	0,54	
[emim][HxSO4]	72,6	74,1	75,6	77,3	79,1	81,0	83,0	85,2	87,5	90,0	92,6	1,07	-1,65	
[emim][MeSO3]	105,3	104,3	103,1	101,8	100,6	99,3	98,0	96,7	95,3	94,0	92,6	0,87	0,33	
[emim][MeSO4]	110,0	108,0	106,0	104,2	102,3	100,6	98,9	97,2	95,6	94,1	92,6	0,88	-0,74	
[emim][NTf2]	42,2	45,3	48,7	52,4	56,4	60,8	65,7	71,3	77,5	84,6	92,6	1,24	-6,58	
[emim][OcSO4]	66,2	67,9	69,7	71,7	73,9	76,3	78,9	81,8	85,1	88,7	92,6	1,17	-3,17	
[emim][PF6]	54,1	58,1	62,1	66,1	70,0	73,9	77,8	81,6	85,3	89,0	92,6	0,92	0,55	
[emim][PrSO4]	85,4	86,1	86,7	87,4	88,1	88,9	89,6	90,3	91,1	91,8	92,6	0,96	-0,14	
[emim][SCN]	63,2	66,0	68,8	71,7	74,6	77,6	80,5	83,5	86,6	89,6	92,6	0,99	-0,35	
[emim][TFA]	63,2	66,5	69,8	73,0	76,1	79,1	82,0	84,8	87,5	90,1	92,6	0,99	1,19	
[emmim][NTf2]	34,9	38,3	42,0	46,1	50,7	55,8	61,5	67,9	75,1	83,3	92,6	1,33	-7,98	
[empyr][NTf2]	39,8	43,4	47,2	51,4	56,0	60,9	66,3	72,1	78,4	85,2	92,6	1,16	-5,30	
[epy][EtSO4]	117,1	114,4	111,7	109,0	106,5	104,0	101,6	99,3	97,0	94,8	92,6	0,88	-0,87	
[epy][MeSO4]	131,9	126,9	122,3	117,8	113,7	109,7	105,9	102,3	98,9	95,7	92,6	0,86	-2,55	
[epy][NTf2]	52,5	55,9	59,5	63,1	67,0	70,9	75,0	79,2	83,5	88,0	92,6	0,94	-1,64	
[epy][PF6]	67,0	69,8	72,5	75,2	77,9	80,5	83,1	85,6	88,1	90,4	92,6	0,84	0,69	
[hpmim][BF4]	45,9	49,7	53,7	57,9	62,3	66,9	71,7	76,7	81,9	87,2	92,6	1,10	-2,35	
[hpmim][Br]	35,1	39,4	43,8	48,5	53,6	59,1	64,9	71,1	77,8	85,0	92,6	1,12	-4,79	
[hpmim][BuSO4]	62,0	63,7	65,7	67,9	70,3	73,0	76,0	79,5	83,3	87,7	92,6	1,25	-4,32	
[hpmim][CF3SO3]	45,0	48,0	51,3	54,9	59,0	63,4	68,2	73,6	79,5	85,8	92,6	1,22	-5,44	
[hpmim][Cl]	86,0	86,4	86,7	87,0	87,5	88,1	88,7	89,5	90,4	91,4	92,6	0,96	-1,22	
[hpmim][DCN]	58,4	61,1	64,0	67,0	70,3	73,7	77,2	81,0	84,8	88,7	92,6	1,11	-1,85	
[hpmim][EtSO4]	67,5	69,2	71,0	73,0	75,1	77,4	80,0	82,7	85,8	89,0	92,6	1,12	-2,61	
[hpmim][HxSO4]	57,9	59,7	61,6	63,8	66,4	69,3	72,6	76,5	81,1	86,4	92,6	1,39	-6,02	
[hpmim][MeSO3]	76,4	77,5	78,8	80,0	81,4	82,9	84,6	86,3	88,3	90,3	92,6	1,03	-1,60	
[hpmim][MeSO4]	74,3	75,8	77,3	78,9	80,5	82,3	84,2	86,2	88,2	90,4	92,6	1,04	-1,13	

	X <sub>[emim][EtSO<sub>4</sub>]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[hpmim][NTf2]	32,0	34,9	38,2	41,9	46,2	51,1	56,9	63,7	71,8	81,4	92,6	1,50	-11,19	
[hpmim][OcSO <sub>4</sub> ]	54,7	56,4	58,3	60,5	63,1	66,1	69,7	73,9	79,0	85,2	92,6	1,55	-7,54	
[hpmim][PF6]	32,5	36,9	41,7	46,9	52,4	58,3	64,6	71,2	78,1	85,3	92,6	1,09	-4,22	
[hpmim][PrSO <sub>4</sub> ]	64,2	66,0	67,9	70,0	72,3	74,9	77,7	80,9	84,4	88,3	92,6	1,19	-3,56	
[hxmim][BF <sub>4</sub> ]	50,9	54,6	58,5	62,4	66,5	70,7	75,0	79,3	83,7	88,2	92,6	1,04	-1,07	
[hxmim][Br]	49,4	53,1	56,8	60,7	64,7	68,9	73,3	77,9	82,6	87,5	92,6	1,03	-2,12	
[hxmim][BuSO <sub>4</sub> ]	64,3	66,1	68,0	70,0	72,4	74,9	77,7	80,9	84,4	88,3	92,6	1,18	-3,54	
[hxmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	49,3	52,4	55,7	59,3	63,2	67,4	71,8	76,6	81,7	87,0	92,6	1,14	-3,59	
[hxmim][Cl]	106,9	104,6	102,4	100,5	98,9	97,4	96,1	95,0	94,1	93,3	92,6	0,91	-2,34	
[hxmim][DCN]	61,4	64,2	67,1	70,0	73,1	76,3	79,5	82,8	86,1	89,4	92,6	1,06	-0,78	
[hxmim][EtSO <sub>4</sub> ]	70,7	72,3	73,9	75,7	77,7	79,7	82,0	84,4	86,9	89,7	92,6	1,08	-1,90	
[hxmim][HxSO <sub>4</sub> ]	60,0	61,8	63,7	66,0	68,4	71,3	74,4	78,1	82,3	87,1	92,6	1,30	-5,04	
[hxmim][MeSO <sub>3</sub> ]	77,4	78,6	79,8	81,0	82,3	83,7	85,2	86,9	88,6	90,5	92,6	1,00	-1,31	
[hxmim][MeSO <sub>4</sub> ]	75,9	77,2	78,6	80,1	81,7	83,3	85,0	86,8	88,7	90,6	92,6	1,02	-0,93	
[hxmim][NTf2]	33,3	36,3	39,6	43,4	47,6	52,5	58,2	64,9	72,7	81,9	92,6	1,44	-10,43	
[hxmim][OcSO <sub>4</sub> ]	56,8	58,6	60,5	62,8	65,3	68,2	71,7	75,7	80,4	86,0	92,6	1,43	-6,46	
[hxmim][PF6]	34,7	39,4	44,3	49,6	55,1	60,9	66,9	73,2	79,6	86,1	92,6	1,03	-2,77	
[hxmim][PrSO <sub>4</sub> ]	67,3	68,9	70,8	72,7	74,9	77,2	79,8	82,6	85,6	89,0	92,6	1,13	-2,70	
[hxmim][TFA]	47,8	50,9	54,3	58,0	62,0	66,3	71,0	76,0	81,4	86,9	92,6	1,20	-3,91	
[hxmpyr][NTf2]	32,0	35,3	39,0	43,1	47,8	53,1	59,1	66,0	73,8	82,7	92,6	1,32	-9,25	
[Hxpy][PF6]	39,4	44,2	49,3	54,5	59,9	65,4	71,0	76,5	82,0	87,4	92,6	0,93	-0,61	
[meOemim][NTf2]	83,6	84,1	84,6	85,3	86,1	87,0	87,9	89,0	90,2	91,4	92,6	0,92	-1,16	
[meOemim][NTf2]	38,0	40,8	43,8	47,3	51,3	55,8	61,0	67,1	74,2	82,6	92,6	1,47	-9,55	
[mim][BuSO <sub>4</sub> ]	93,7	93,7	93,6	93,5	93,4	93,3	93,2	93,1	92,9	92,8	92,6	0,93	0,13	
[mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	79,9	80,7	81,7	82,7	83,9	85,2	86,5	88,0	89,4	91,0	92,6	0,96	-1,08	
[mim][DCN]	106,7	104,6	102,6	100,9	99,4	98,1	96,8	95,7	94,6	93,6	92,6	0,87	-1,59	
[mim][EtSO <sub>4</sub> ]	112,3	110,2	108,0	105,9	103,8	101,8	99,9	98,0	96,1	94,4	92,6	0,88	-0,66	
[mim][HxSO <sub>4</sub> ]	81,8	82,7	83,6	84,6	85,7	86,8	87,9	89,0	90,2	91,4	92,6	0,99	-0,44	
[mim][MeSO <sub>3</sub> ]	119,5	117,6	114,9	112,2	109,4	106,5	103,7	100,8	98,1	95,3	92,6	0,85	0,46	
[mim][MeSO <sub>4</sub> ]	127,1	123,0	118,9	115,0	111,3	107,7	104,4	101,2	98,2	95,3	92,6	0,86	-2,11	
[mim][NTf2]	48,7	51,5	54,6	57,8	61,4	65,3	69,6	74,4	79,7	85,8	92,6	1,17	-5,35	
[mim][OcSO <sub>4</sub> ]	73,2	74,6	76,1	77,7	79,4	81,2	83,2	85,4	87,7	90,1	92,6	1,08	-1,65	
[mim][PF6]	69,3	71,1	73,0	75,1	77,4	79,8	82,3	84,9	87,5	90,1	92,6	0,90	-1,16	
[mim][PrSO <sub>4</sub> ]	102,0	101,0	100,1	99,1	98,2	97,2	96,3	95,4	94,5	93,5	92,6	0,90	-0,08	
[mim][SCN]	80,9	81,0	81,5	82,3	83,3	84,6	86,0	87,6	89,2	90,9	92,6	0,96	-2,18	
[mim][TFA]	73,8	76,0	78,1	80,2	82,2	84,1	85,9	87,7	89,4	91,0	92,6	0,96	0,84	
[mmim][EtPO <sub>4</sub> ]	96,1	95,8	95,5	95,1	94,8	94,4	94,0	93,7	93,3	93,0	92,6	0,89	0,02	
[mmim][MeSO <sub>4</sub> ]	127,1	123,0	118,9	115,0	111,3	107,7	104,4	101,2	98,2	95,3	92,6	0,86	-2,11	
[mmpyr][NTf2]	40,6	44,3	48,3	52,5	57,1	62,1	67,4	73,1	79,2	85,7	92,6	1,12	-4,56	
[nmim][BF <sub>4</sub> ]	41,9	45,4	49,2	53,4	57,8	62,7	67,9	73,5	79,6	85,9	92,6	1,20	-4,56	
[nmim][Br]	31,7	35,9	40,3	45,0	50,2	55,8	61,9	68,5	75,8	83,8	92,6	1,19	-6,41	
[nmim][BuSO <sub>4</sub> ]	58,0	59,8	61,7	63,9	66,4	69,3	72,7	76,6	81,1	86,5	92,6	1,39	-5,99	
[nmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	42,2	45,0	48,0	51,5	55,4	59,8	64,9	70,6	77,2	84,5	92,6	1,35	-7,62	
[nmim][Cl]	77,9	78,7	79,6	80,5	81,6	82,9	84,3	86,0	87,8	90,1	92,6	1,06	-2,39	

IL <sub>2</sub>	X <sub>[emim][EtSO<sub>4</sub>]</sub>											$\gamma_{LI}$	$\Delta K_H$ (bar)
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0		
[nmim][DCN]	54,3	56,8	59,5	62,5	65,8	69,5	73,5	77,8	82,5	87,5	92,6	1,22	-3,95
[nmim][EtSO <sub>4</sub> ]	62,6	64,3	66,3	68,4	70,8	73,5	76,5	79,8	83,6	87,8	92,6	1,23	-4,13
[nmim][HxSO <sub>4</sub> ]	55,1	56,8	58,7	60,9	63,5	66,5	70,0	74,2	79,2	85,3	92,6	1,53	-7,38
[nmim][MeSO <sub>3</sub> ]	70,0	71,4	72,9	74,5	76,3	78,3	80,6	83,1	85,9	89,1	92,6	1,12	-2,98
[nmim][MeSO <sub>4</sub> ]	67,9	69,6	71,4	73,3	75,5	77,8	80,3	83,0	86,0	89,2	92,6	1,13	-2,49
[nmim][NTf <sub>2</sub> ]	30,8	33,5	36,4	39,9	43,9	48,7	54,4	61,3	69,8	80,1	92,6	1,66	-13,06
[nmim][PF <sub>6</sub> ]	30,0	34,1	38,5	43,3	48,7	54,6	61,0	68,1	75,8	84,0	92,6	1,18	-6,75
[nmim][PrSO <sub>4</sub> ]	59,8	61,6	63,6	65,8	68,3	71,1	74,3	78,0	82,2	87,1	92,6	1,31	-5,13
[o3mpy][BF <sub>4</sub> ]	52,2	55,5	58,9	62,5	66,2	70,2	74,3	78,7	83,2	87,8	92,6	1,06	-2,24
[o3mpy][NTf <sub>2</sub> ]	31,7	34,5	37,6	41,2	45,2	50,0	55,7	62,5	70,7	80,7	92,6	1,56	-12,15
[OH-emim][Cl]	141,0	136,7	131,7	126,4	121,1	115,9	110,8	105,9	101,2	96,8	92,6	0,84	-0,93
[OH-emim][NTf <sub>2</sub> ]	53,5	56,2	59,0	62,0	65,3	68,8	72,6	76,9	81,5	86,8	92,6	1,09	-4,28
[omim][BF <sub>4</sub> ]	45,1	48,8	52,6	56,7	61,1	65,7	70,6	75,8	81,2	86,8	92,6	1,13	-3,16
[omim][Br]	43,5	47,2	51,1	55,2	59,6	64,3	69,3	74,5	80,2	86,2	92,6	1,10	-3,76
[omim][BuSO <sub>4</sub> ]	60,8	62,5	64,4	66,6	69,1	71,8	74,9	78,5	82,6	87,3	92,6	1,29	-4,89
[omim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	45,4	48,4	51,6	55,1	59,1	63,5	68,3	73,6	79,5	85,8	92,6	1,23	-5,58
[omim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	45,4	48,4	51,6	55,1	59,1	63,5	68,3	73,6	79,5	85,8	92,6	1,23	-5,58
[omim][Cl]	96,3	95,1	94,0	93,1	92,4	91,9	91,6	91,5	91,6	92,0	92,6	0,98	-2,56
[omim][DCN]	56,3	58,9	61,7	64,7	68,0	71,6	75,3	79,4	83,7	88,1	92,6	1,16	-2,88
[omim][EtSO <sub>4</sub> ]	64,8	66,6	68,5	70,5	72,8	75,3	78,1	81,2	84,6	88,4	92,6	1,17	-3,39
[omim][HxSO <sub>4</sub> ]	56,1	57,9	59,9	62,2	64,8	67,8	71,2	75,3	80,1	85,9	92,6	1,44	-6,60
[omim][MeSO <sub>3</sub> ]	73,1	74,3	75,7	77,2	78,8	80,6	82,5	84,7	87,1	89,7	92,6	1,07	-2,28
[omim][MeSO <sub>4</sub> ]	68,4	70,1	71,9	73,8	75,9	78,1	80,6	83,2	86,1	89,3	92,6	1,12	-2,40
[omim][NTf <sub>2</sub> ]	31,4	34,2	37,3	40,9	45,1	50,0	55,7	62,6	70,9	80,8	92,6	1,56	-12,04
[omim][OcSO <sub>4</sub> ]	53,7	55,4	57,3	59,6	62,1	65,2	68,8	73,1	78,3	84,8	92,6	1,59	-7,97
[omim][PF <sub>6</sub> ]	31,1	35,3	39,9	45,0	50,4	56,4	62,8	69,7	77,0	84,7	92,6	1,12	-5,47
[omim][PrSO <sub>4</sub> ]	61,9	63,7	65,6	67,8	70,2	72,9	76,0	79,4	83,3	87,7	92,6	1,24	-4,33
[omim][TFA]	44,7	47,4	50,5	53,9	57,9	62,3	67,2	72,8	78,9	85,6	92,6	1,34	-6,38
[phmim][EtSO <sub>4</sub> ]	49,5	51,7	54,2	56,9	60,1	63,7	67,9	72,8	78,4	85,0	92,6	1,38	-7,32
[phmim][MeSO <sub>4</sub> ]	75,7	77,2	78,7	80,2	81,7	83,3	85,0	86,8	88,7	90,6	92,6	0,99	-0,83
[phmim][NTf <sub>2</sub> ]	42,3	45,6	49,2	53,0	57,1	61,6	66,5	71,9	78,0	84,9	92,6	1,13	-5,90
[pmim][BF <sub>4</sub> ]	53,7	57,4	61,1	65,0	68,8	72,7	76,7	80,7	84,7	88,6	92,6	1,02	-0,40
[pmim][Br]	37,2	41,7	46,4	51,3	56,5	61,9	67,5	73,4	79,6	86,0	92,6	1,06	-3,03
[pmim][BuSO <sub>4</sub> ]	67,1	68,7	70,5	72,5	74,6	77,0	79,6	82,4	85,5	88,9	92,6	1,14	-2,84
[pmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	49,0	52,2	55,6	59,3	63,2	67,4	71,9	76,7	81,7	87,1	92,6	1,13	-3,43
[pmim][Cl]	112,1	109,4	106,7	104,3	102,1	100,2	98,4	96,7	95,2	93,9	92,6	0,88	-2,21
[pmim][DCN]	66,1	68,9	71,6	74,3	77,1	79,8	82,5	85,1	87,7	90,2	92,6	1,01	0,40
[pmim][EtSO <sub>4</sub> ]	74,5	75,9	77,4	78,9	80,6	82,3	84,2	86,1	88,2	90,3	92,6	1,03	-1,25
[pmim][HxSO <sub>4</sub> ]	61,8	63,6	65,5	67,7	70,1	72,8	75,8	79,3	83,2	87,7	92,6	1,25	-4,42
[pmim][MeSO <sub>3</sub> ]	85,3	85,8	86,4	87,0	87,7	88,4	89,1	89,9	90,7	91,6	92,6	0,95	-0,60
[pmim][MeSO <sub>4</sub> ]	80,6	81,7	82,8	83,9	85,0	86,2	87,4	88,7	90,0	91,3	92,6	0,99	-0,41
[pmim][NTf <sub>2</sub> ]	34,4	37,5	40,9	44,8	49,1	54,0	59,7	66,2	73,7	82,5	92,6	1,40	-9,49
[pmim][OcSO <sub>4</sub> ]	57,3	59,0	61,0	63,2	65,7	68,7	72,1	76,2	80,8	86,3	92,6	1,42	-6,25
[pmim][PF <sub>6</sub> ]	36,1	41,0	46,1	51,5	57,0	62,7	68,5	74,5	80,5	86,6	92,6	1,01	-1,70

	X <sub>[emim][EtSO4]</sub>													
IL <sub>2</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	$\gamma_{LI1}$	$\Delta K_H$ (bar)	
[pmim][PrSO4]	70,5	72,0	73,7	75,5	77,4	79,5	81,8	84,2	86,8	89,6	92,6	1,09	-2,03	
[pmim][TFA]	49,7	52,9	56,5	60,2	64,2	68,5	73,0	77,7	82,6	87,6	92,6	1,14	-2,65	
[pmpyr][NTf2]	33,0	36,3	40,1	44,3	49,0	54,4	60,3	67,1	74,7	83,2	92,6	1,29	-8,44	
[pr4mpy][BF4]	76,4	78,0	79,7	81,3	83,0	84,6	86,3	87,9	89,5	91,1	92,6	0,93	0,13	
[prmim][BF4]	68,0	70,7	73,2	75,7	78,2	80,7	83,1	85,5	87,9	90,3	92,6	0,96	0,34	
[prmim][Br]	54,6	59,0	63,2	67,2	71,2	75,1	78,8	82,5	86,0	89,4	92,6	0,96	1,46	
[prmim][BuSO4]	77,6	78,8	80,0	81,3	82,7	84,1	85,7	87,3	89,0	90,8	92,6	1,02	-0,97	
[prmim][CF3SO3]	58,5	61,6	64,6	67,8	71,1	74,4	77,9	81,5	85,1	88,8	92,6	1,04	-1,14	
[prmim][Cl]	107,8	106,7	105,2	103,7	102,2	100,6	99,1	97,5	95,9	94,3	92,6	0,85	0,44	
[prmim][DCN]	78,0	80,1	82,0	83,8	85,4	86,9	88,3	89,5	90,7	91,7	92,6	0,93	1,59	
[prmim][EtSO4]	84,4	85,2	86,0	86,8	87,5	88,4	89,2	90,0	90,9	91,7	92,6	0,96	-0,17	
[prmim][HxSO4]	69,7	71,2	72,9	74,7	76,6	78,7	81,1	83,6	86,4	89,4	92,6	1,12	-2,41	
[prmim][MeSO3]	97,8	97,4	96,9	96,4	95,8	95,3	94,8	94,3	93,7	93,2	92,6	0,89	0,10	
[prmim][MeSO4]	97,2	96,8	96,3	95,9	95,4	94,9	94,5	94,0	93,6	93,1	92,6	0,91	0,05	
[prmim][NTf2]	38,6	41,8	45,3	49,1	53,3	58,0	63,3	69,3	76,0	83,8	92,6	1,29	-7,56	
[prmim][OcSO4]	60,9	62,6	64,6	66,8	69,3	72,1	75,2	78,8	82,9	87,5	92,6	1,28	-4,69	
[prmim][PF6]	43,9	48,8	53,6	58,6	63,6	68,5	73,4	78,3	83,2	87,9	92,6	0,96	0,26	
[prmim][PrSO4]	78,5	79,7	80,9	82,2	83,5	84,9	86,3	87,8	89,3	91,0	92,6	0,99	-0,65	
[prmim][TFA]	56,7	60,2	63,7	67,2	70,9	74,5	78,2	81,9	85,5	89,1	92,6	1,05	-0,16	
[prmmim][Cl]	99,7	99,1	98,3	97,6	96,8	96,1	95,4	94,7	94,0	93,3	92,6	0,86	-0,05	
[prmpyr][DCN]	95,5	94,8	94,3	93,9	93,5	93,2	93,0	92,8	92,7	92,6	92,6	0,93	-0,85	
[prmpyr][NTf2]	36,5	40,1	44,0	48,4	53,1	58,3	64,0	70,2	77,0	84,5	92,6	1,20	-6,32	
[prpy][BF4]	87,6	87,8	88,0	88,3	88,8	89,3	89,9	90,5	91,2	91,9	92,6	0,90	-0,85	
[py][C4H9SO5]	93,2	93,3	93,3	93,2	93,1	93,1	93,0	92,9	92,8	92,7	92,6	0,92	0,17	

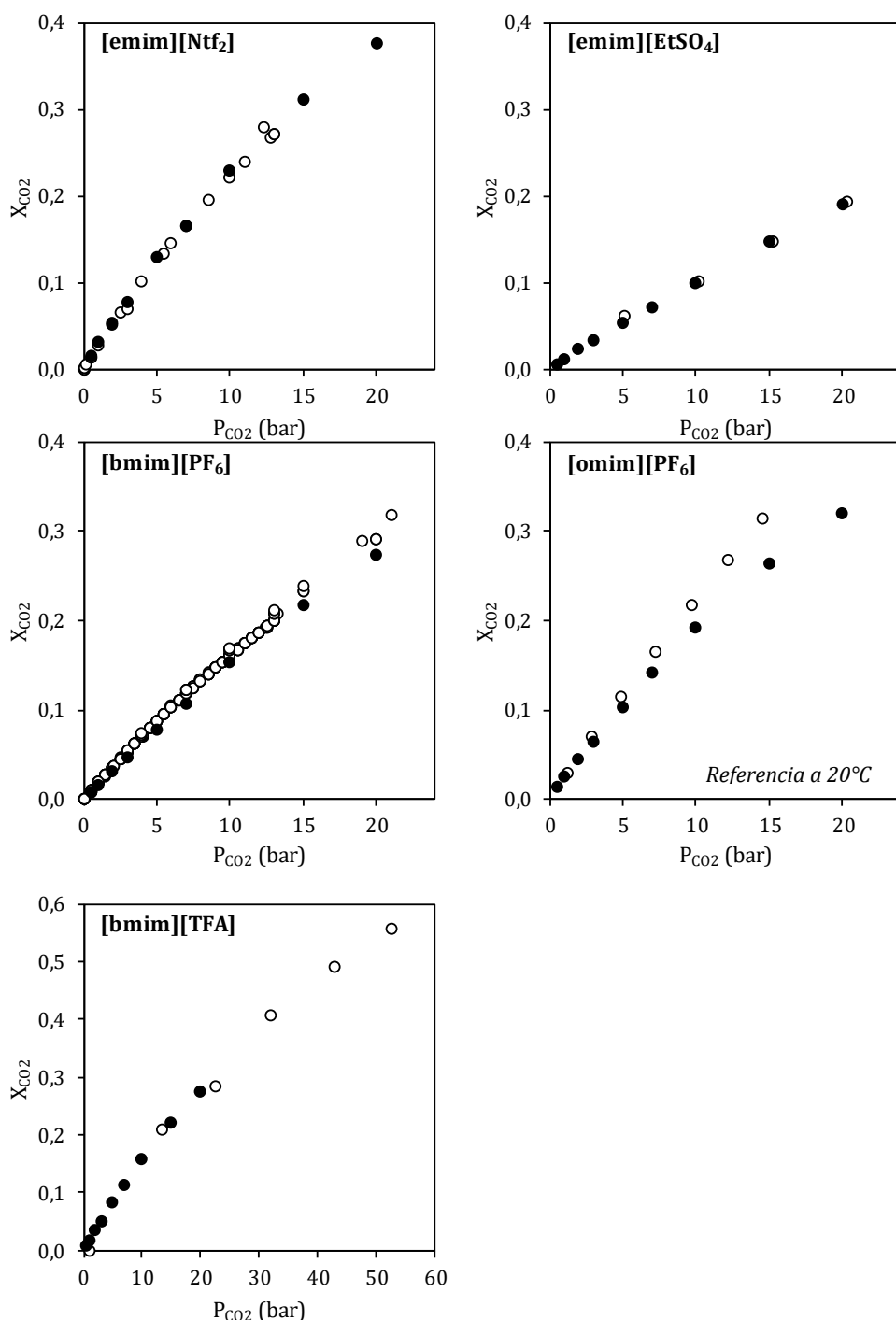


Figura B1: Comparativa de los datos de solubilidad experimentales (negro) frente a los bibliográficos (blanco) para distintos LIs puros a 25°C

Ref:(Aki, 2004; Anthony, 2005; Anthony, 2002; Cadena, 2004; Chen, 2014b; Dolores Bermejo, 2013; Kim, 2005; Muldoon, 2007; Ren, 2010; Safavi, 2013; Shiflett, 2005, 2006b; Tagiuri, 2014)



**Tabla C1: Isotermas de absorción de CO<sub>2</sub> para [bmim][acetato] y ENIL-[bmim][acetato] entre 0,05 y 20 bar y 30, 40 y 50°C**

	P <sub>CO2</sub> (bar)	g <sub>CO2</sub> /g <sub>IL</sub>		
		30°C	40°C	50°C
ENIL - [bmim][acetato]	0,05	0,038	0,030	0,023
	0,12	0,046	0,038	0,031
	0,25	0,059	0,051	0,044
	0,5	0,068	0,060	0,053
	1,0	0,079	0,071	0,065
	3,0	0,097	0,089	0,079
	5,0	0,108	0,099	0,090
	7,0	0,117	0,107	0,098
	9,0	0,126	0,115	0,104
	11,0	0,134	0,122	0,111
	13,0	0,142	0,129	0,117
	15,0	0,150	0,135	0,122
	17,0	0,157	0,141	0,128
	19,0	0,165	0,148	0,133
	20,0	0,169	0,150	0,136
[bmim][acetato]	P <sub>CO2</sub> (bar)	30°C	40°C	50°C
	0,05	0,038	0,031	0,022
	0,1	0,046	0,039	0,029
	0,25	0,061	0,050	0,044
	0,5	0,072	0,060	0,054
	1,0	0,084	0,073	0,066
	2,0	0,090	0,081	0,073
	3,0	0,096	0,090	0,080
	5,0	0,108	0,100	0,092
	10,0	0,130	0,119	0,111
	15,0	0,149	0,136	0,126
	20,0	0,167	0,153	0,140



**Tabla D1: Solubilidades del CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNPy] medidas en gravimetría a diferentes presiones y temperaturas**

P (bar)	g <sub>CO2</sub> /g <sub>IL</sub>			mol/g <sub>IL</sub>			mol/mol <sub>LI</sub>		
	23,5°C	36,4°C	56,5°C	23,5°C	36,4°C	56,5°C	23,5°C	36,4°C	56,5°C
0,03	0,032	0,019	0,010	0,0007	0,0004	0,0002	0,42	0,24	0,13
0,05	0,043	0,026	0,014	0,0010	0,0006	0,0003	0,56	0,34	0,18
0,10	0,051	0,035	0,019	0,0011	0,0008	0,0004	0,66	0,45	0,25
0,20	0,060	0,044	0,027	0,0014	0,0010	0,0006	0,79	0,57	0,36
0,30	0,063	0,049	0,031	0,0014	0,0011	0,0007	0,82	0,63	0,40
0,50	0,065	0,054	0,038	0,0015	0,0012	0,0009	0,85	0,71	0,49
1,00	0,070	0,063	0,049	0,0016	0,0014	0,0011	0,91	0,82	0,64
3,00	0,076	0,071	0,065	0,0017	0,0016	0,0015	1,00	0,93	0,84
6,00	0,085	0,079	0,073	0,0019	0,0018	0,0017	1,11	1,03	0,96
10,00	0,097	0,088	0,080	0,0022	0,0020	0,0018	1,26	1,16	1,04
15,00	0,111	0,101	0,089	0,0025	0,0023	0,0020	1,46	1,32	1,16

**Tabla D2: Solubilidades del CO<sub>2</sub> en ENIL [P666,14][2-CNPy] medidas en gravimetría a diferentes presiones y temperaturas**

P (bar)	g <sub>CO2</sub> /g <sub>ENIL</sub>			mol/g <sub>ENIL</sub>			mol/mol <sub>LI</sub>		
	24°C	39,7°C	58,1°C	24°C	39,7°C	58,1°C	24°C	39,7°C	58,1°C
0,05	0,024	0,014	0,006	0,0005	0,0003	0,0001	0,48	0,28	0,13
0,10	0,030	0,021	0,011	0,0007	0,0005	0,0003	0,60	0,42	0,23
0,30	0,039	0,031	0,020	0,0009	0,0007	0,0005	0,78	0,63	0,41
0,50	0,041	0,035	0,025	0,0009	0,0008	0,0006	0,82	0,70	0,49
1,00	0,044	0,039	0,031	0,0010	0,0009	0,0007	0,88	0,79	0,61
2,99	0,049	0,046	0,041	0,0011	0,0010	0,0009	0,99	0,93	0,82
6,00	0,056	0,052	0,048	0,0013	0,0012	0,0011	1,12	1,04	0,96
10,00	0,064	0,058	0,054	0,0014	0,0013	0,0012	1,28	1,18	1,09
15,00	0,074	0,066	0,061	0,0017	0,0015	0,0014	1,49	1,33	1,22

**Tabla D3: Solubilidades del CO<sub>2</sub> en [P2228][2-CNPy] medidas en gravimetría a diferentes presiones y temperaturas**

P (bar)	g <sub>CO2</sub> /g <sub>LI</sub>			mol/g <sub>LI</sub>			mol/mol <sub>LI</sub>		
	24,1°C	39,1°C	59,3°C	24,1°C	39,1°C	59,3°C	24,1°C	39,1°C	59,3°C
0,04	0,091	0,053	0,029	0,0021	0,0012	0,0007	0,66	0,39	0,21
0,06	0,099	0,066	0,038	0,0023	0,0015	0,0009	0,73	0,48	0,28
0,12	0,111	0,084	0,052	0,0025	0,0019	0,0012	0,82	0,62	0,38
0,20	0,120	0,098	0,065	0,0027	0,0022	0,0015	0,88	0,72	0,48
0,30	0,126	0,108	0,075	0,0029	0,0024	0,0017	0,92	0,79	0,55
0,50	0,128	0,114	0,087	0,0029	0,0026	0,0020	0,94	0,84	0,64
1,00	0,131	0,121	0,101	0,0030	0,0028	0,0023	0,96	0,89	0,74
2,99	0,137	0,128	0,118	0,0031	0,0029	0,0027	1,00	0,94	0,86
6,00	0,144	0,136	0,127	0,0033	0,0031	0,0029	1,05	0,99	0,93
9,99	0,155	0,145	0,136	0,0035	0,0033	0,0031	1,13	1,06	1,00
14,99	0,168	0,156	0,146	0,0038	0,0035	0,0033	1,23	1,14	1,07

**Tabla D4: Solubilidades del CO<sub>2</sub> en ENIL-[P2228][2-CNPy] medidas en gravimetría a diferentes presiones y temperaturas**

P (bar)	g <sub>CO2</sub> /g <sub>ENIL</sub>			mol/g <sub>ENIL</sub>			mol/mol <sub>LI</sub>		
	24°C	39,1°C	60°C	24°C	39,1°C	60°C	24°C	39,1°C	60°C
0,03	0,058	0,031	0,018	0,0013	0,0007	0,0004	0,61	0,32	0,19
0,05	0,068	0,045	0,024	0,0015	0,0010	0,0005	0,71	0,47	0,25
0,10	0,076	0,058	0,034	0,0017	0,0013	0,0008	0,80	0,61	0,36
0,20	0,085	0,069	0,045	0,0019	0,0016	0,0010	0,89	0,72	0,47
0,30	0,089	0,076	0,054	0,0020	0,0017	0,0012	0,93	0,80	0,57
0,50	0,091	0,081	0,063	0,0021	0,0018	0,0014	0,95	0,85	0,66
1,00	0,092	0,085	0,071	0,0021	0,0019	0,0016	0,96	0,89	0,74
3,00	0,095	0,091	0,084	0,0022	0,0021	0,0019	0,99	0,95	0,88
6,00	0,100	0,096	0,091	0,0023	0,0022	0,0021	1,05	1,00	0,95
10,00	0,110	0,101	0,096	0,0025	0,0023	0,0022	1,15	1,06	1,00
15,00	0,118	0,109	0,102	0,0027	0,0025	0,0023	1,23	1,14	1,07

**Tabla D5: Resultados completos de la regresión de las curvas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> en [P666,14][2-CNPy] medidas en FTIR-ATR a el modelo de absorción-reacción propuesto**

$P_{CO_2}$ (bar)	T (°C)	$k_1$ (L/mol s)	$k_{-1}$ (s <sup>-1</sup> )	$D_{CO_2}$ (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	$D_{LI/CLI}$ (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)
0,5	25	0,8	0,001	6,7	38,1
0,5	40	1,2	0,004	16,2	19,3
0,5	60	2,7	0,025	13,1	31,8
0,5	80	5,0	0,105	51,4	58,7
1	25	0,8	0,001	8,5	42,2
1	40	1,5	0,005	8,3	60,5
1	60	3,4	0,032	16,6	73,1
1	80	5,4	0,113	63,8	246,0
3	25	0,9	0,002	5,1	78,5
3	40	1,4	0,005	11,9	113,0
3	60	3,4	0,031	23,0	209,0
3	80	6,9	0,147	65,0	512,0
5	25	1,0	0,002	8,5	124,0
5	40	1,7	0,006	12,5	139,0
5	60	3,1	0,028	29,5	244,0
5	80	6,2	0,131	71,0	843,0



# **INDICE DE FIGURAS Y TABLAS**

FIGURA 1.1: EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LA CONCENTRACIÓN ATMOSFÉRICA DE CO <sub>2</sub> (FUENTE: NOAA) .....	3
FIGURA 1.2: EVOLUCIÓN DE LAS EMISIONES ANUALES TOTALES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (LÍNEA), Y LAS CONTRIBUCIONES DE CO <sub>2</sub> (ROJO) Y OTROS GASES (AZUL). ....	5
FIGURA 1.3: CONTRIBUCIÓN POR SECTORES A LAS EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (UNFCCC 2012).....	6
FIGURA 1.4: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub> EN CENTRALES TÉRMICAS DE PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD. ....	8
FIGURA 1.5: PRINCIPALES TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	10
FIGURA 1.6: ESQUEMA DE REACCIÓN DEL CO <sub>2</sub> CON A) AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS Y B) AMINAS TERCIARIAS .....	12
FIGURA 1.7: ESQUEMA TÍPICO DE UNA PLANTA DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub> CON AMINAS (FUENTE: ADAPTADA DE VEGA Y COL, 2014) .....	13
FIGURA 1.8: NÚMERO DE CITAS RELACIONADAS CON LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN LOS ÚLTIMOS AÑOS REGISTRADAS EN EL PORTAL “WEB OF SCIENCE” .....	21
FIGURA 1.9: CATIONES Y ANIONES MÁS COMÚNMENTE EMPLEADOS EN LOS LÍQUIDOS IÓNICOS....	22
FIGURA 1.10: DISTRIBUCIÓN EN LAS DISTINTAS ÁREAS DE INVESTIGACIÓN EN EL CAMPO DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS SEGÚN EL NÚMERO DE PUBLICACIONES. (DEETLEFS, 2016) .....	24
FIGURA 1.11: ESQUEMA DE REACCIÓN DEL PROCESO BASIL.....	27
FIGURA 1.12: ESQUEMA DE REACCIÓN DEL ACETATO DE 1-BUTIL-3-METIL IMIDAZOLIO CON EL CO <sub>2</sub> .....	32
FIGURA 1.13: ESQUEMA DE REACCIÓN DEL 2-CIANOPIRROL CON EL CO <sub>2</sub> .....	33
FIGURA 1.14: IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE LAS SUBMICROESFERAS DE CARBÓN EMPLEADAS COMO SOPORTE PARA MATERIALES ENIL FUENTE: (ALONSO-MORALES, 2013).....	39
FIGURA 1.15: METODOLOGÍA COSMO-RS PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMO-FÍSICAS DE LOS FLUIDOS. (FUENTE: COSMOTHERM REFERENCE MANUAL VC3.0R17.01) .....	42
FIGURA 3.1: BALANZA DE SUSPENSIÓN MAGNÉTICA ISOSORP GAS LP-FLOW DE RUBOTHERM. .	53

FIGURA 3.2: ESQUEMA DE LA CELDA DE MEDIDA DE LA MSB .....	54
FIGURA 3.3: EJEMPLO DE DETERMINACIÓN DE MASA Y VOLUMEN DE LA MUESTRA USANDO EL EFECTO DEL EMPUJE.....	57
FIGURA 3.4: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL. ESPECTRÓMETRO FTIR MODELO CARY 660 (1), CONDUCTO DE ENTRADA DE GASES (2), CONDUCTO DE SALIDA DE GASES (3), CONTROLADORES DE PRESIÓN Y CAUDAL (4), REACTOR GOLDEN-GATE (5). ....	61
FIGURA 3.5: ESQUEMA DEL REACTOR GOLDEN-GATE EMPLEADO PARA LAS MEDIDAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN AHA-LIS.....	62
FIGURA 3.6: ESQUEMA DE REACCIÓN DE 2-CIANOPIRROL CON CO <sub>2</sub> .....	63
FIGURA 3.7: ESQUEMA DEL PROCESO DE SOLUCIÓN-DIFUSIÓN QUE TIENE LUGAR EN EL EQUIPO ...	65
FIGURA 3.8: ESQUEMA DE LA SÍNTESIS DE LA PLANTILLA DE SÍLICE. 1) FORMACIÓN DEL NÚCLEO, 2) FORMACIÓN DE LA CARCASA POROSA, 3) REFUERZO DE LA CARCASA POROSA. ....	69
FIGURA 3.9: SÍNTESIS DE C <sub>CAP</sub> A PARTIR DE LA PLANTILLA DE SÍLICE.....	71
FIGURA 3.10: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN ANALIZADOR ELEMENTAL LECO CHNS-932 FUENTE: SERVICIO DE MICROANÁLISIS ELEMENTAL DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS.....	74
FIGURA 3.11: ESQUEMA DE LA INSTALACIÓN I DE LECHO FIJO ACOPLADA A UN ESPECTRÓMETRO DE MASAS PARA LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	76
FIGURA 3.12: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA INSTALACIÓN DE LECHO FIJO ACOPLADA A UN CROMATÓGRAFO DE GASES PARA LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	77
FIGURA 4.1: ISOTERMA DE ABSORCIÓN DE EQUILIBRIO DE CO <sub>2</sub> EN [EMIM][NTF <sub>2</sub> ] EMPLEANDO DISTINTAS MASAS DE LI (50 A 650 MG) A 25°C Y SU COMPARATIVA CON DATOS BIBLIOGRÁFICOS.....	86
FIGURA 4.2: ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [EMIM][NTF <sub>2</sub> ], [OMIM][NTF <sub>2</sub> ] Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] A 25, 35 Y 50°C. ....	87
FIGURA 4.3: CONSTANTES DE HENRY DE CO <sub>2</sub> EN [EMIM][NTF <sub>2</sub> ], [OMIM][NTF <sub>2</sub> ] Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] A 25, 35 Y 50°C. ....	88
FIGURA 4.4: CURVAS CINÉTICAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [EMIM][NTF <sub>2</sub> ] A 25°C Y UN SALTO DE PRESIÓN DE 5 A 10 BAR EMPLEANDO DISTINTOS CAUDALES DE GAS. ....	90
FIGURA 4.5: CURVAS CINÉTICAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [EMIM][NTF <sub>2</sub> ] A 25°C EMPLEANDO DIFERENTES CANTIDADES DE ABSORBENTE. ....	92



FIGURA 4.6: COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EFECTIVOS OBTENIDOS PARA CADA UNA DE LAS MASAS DE ABSORBENTE ESTUDIADAS. ....	94
FIGURA 4.7: DATOS EXPERIMENTALES DE DIFUSIVIDAD EFECTIVA DE CO <sub>2</sub> EN ESTE TRABAJO (ROJO) COMPARADOS CON DATOS BIBLIOGRÁFICOS OBTENIDOS MEDIANTE GRAVIMETRÍA (NEGROS) Y OTRAS TÉCNICAS (BLANCO) PARA TRES LIS. ....	95
FIGURA 4.8: VALORES DE DIFUSIVIDAD DE CO <sub>2</sub> OBTENIDOS PARA [EMIM][NTF <sub>2</sub> ], [OMIM][NTF <sub>2</sub> ] Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] A DISTINTAS PRESIONES Y 25, 35 Y 50°C. ....	96
FIGURA 4.9: COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EFECTIVOS DEL CO <sub>2</sub> (BARRAS) Y CONSTANTES DE HENRY (PUNTOS) OBTENIDAS PARA [EMIM][NTF <sub>2</sub> ], [OMIM][NTF <sub>2</sub> ] Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] A DISTINTAS TEMPERATURAS. ....	97
FIGURA 4.10: VALORES DE COEFICIENTE DE DIFUSIVIDAD EFECTIVOS DE CO <sub>2</sub> EN LIS FRENTE A LA VISCOSIDAD. DATOS EXPERIMENTALES Y BIBLIOGRÁFICOS. ....	98
FIGURA 4.11: COMPARATIVA DE LOS VALORES DE DIFUSIVIDAD DEL CO <sub>2</sub> EN LIS ESTIMADOS EXPERIMENTALMENTE CON AQUELLOS ESTIMADOS EMPLEANDO LOS MODELOS DE DIFUSIÓN. ....	101
FIGURA 4.12: COMPARATIVA DE LOS VALORES DE DIFUSIVIDAD DEL CO <sub>2</sub> EN LIS ESTIMADOS EXPERIMENTALMENTE CON AQUELLOS ESTIMADOS EMPLEANDO LA ECUACIÓN DE WILKE-CHANG MODIFICADA. ....	102
FIGURA 5.1: COMPARATIVA DE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y PREDICHOS POR COSMO-RS DE LAS CONSTANTES DE HENRY DE CO <sub>2</sub> PARA LIS PUROS DE DIFERENTE NATURALEZA. LA LÍNEA ROJA CORRESPONDE A LA CORRELACIÓN LINEAL ENTRE AMBOS VALORES. ....	106
FIGURA 5.2: VALORES EXPERIMENTALES (SÍMBOLOS) Y CALCULADOS MEDIANTE LA EC. 5.2 (LÍNEAS) DE LA CONSTANTE DE HENRY DE CO <sub>2</sub> EN MEZCLAS BINARIA DE [EMIM][NTF <sub>2</sub> ] Y [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (A), [BMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (B) Y [EPY][EtSO <sub>4</sub> ] (C) A 25°C .....	109
FIGURA 5.3: CONSTANTES DE HENRY (ARRIBA) Y VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY (ABAJO) DE CO <sub>2</sub> EN MEZCLAS DE [EMIM][NTF <sub>2</sub> ] (IZQUIERDA) Y [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (DERECHA) CON DIFERENTES LIS CALCULADAS POR COSMO-RS A 25°C .....	112
FIGURA 5.4: RELACIÓN ENTRE LA VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY DE CO <sub>2</sub> EN LAS MEZCLAS EQUIMOLARES LI <sub>1</sub> -LI <sub>2</sub> Y LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DEL LI COMÚN; [EMIM][NTF <sub>2</sub> ](A) Y [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ](B) CALCULADOS POR COSMO-RS A 25°C. ....	113

FIGURA 5.5: COMPARATIVA DE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y PREDICHOS POR COSMO-RS DE LAS CONSTANTES DE HENRY DE CO <sub>2</sub> PARA LIS PUROS Y LAS MEZCLAS ESTUDIADAS.....	117
FIGURA 5.6: SOLUBILIDAD DE CO <sub>2</sub> A 25°C Y 5 BAR MEDIDA EXPERIMENTALMENTE PARA LOS LIS PUROS Y SUS MEZCLAS EQUIMOLARES CON [EMIM][NTF <sub>2</sub> ] (IZQUIERDA) Y [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (DERECHA).....	118
FIGURA 6.1: IMÁGENES DE SEM DE CCAP (A) Y ENIL-[BMIM][ACETATO] (B) Y TEM DE CCAP (C) Y ENIL-[BMIM][ACETATO] (D).....	123
FIGURA 6.2: DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS DE LAS ESFERAS EN LAS SUBMICROCÁPSULAS DE CARBÓN .....	124
FIGURA 6.3: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N <sub>2</sub> A 77 K PARA EL SOPORTE DE ESFERAS DE CARBÓN (C <sub>CAP</sub> ) Y EL MATERIAL ENIL .....	125
FIGURA 6.4: CURVAS TGA (A) Y DTGA (B) PARA C <sub>CAP</sub> , [BMIM][ACETATO] Y ENIL-[BMIM][ACETATO] EN ATMOSFERA DE N <sub>2</sub> Y UNA RAMPA DE 10°C/MIN. ....	126
FIGURA 6.5: COMPARATIVA DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DEL CO <sub>2</sub> EN [BMIM][ACETATO] OBTENIDA EXPERIMENTALMENTE EN ESTE TRABAJO CON DATOS BIBLIOGRÁFICOS .....	127
FIGURA 6.6: ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [BMIM][ACETATO] (SÍMBOLOS NEGROS CON LÍNEA) Y ENIL-[BMIM][ACETATO] (SÍMBOLOS BLANCOS) A 30, 40 Y 50°C. ....	128
FIGURA 6.7: CURVAS CINÉTICAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> NORMALIZADAS PARA [BMIM][ACETATO] Y ENIL-[BMIM][ACETATO] A 1 BAR Y 30°C (IZQUIERDA: MINUTOS INICIALES; DERECHA: EXPERIMENTO COMPLETO).....	130
FIGURA 6.8: CURVAS CINÉTICAS DE LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> CON [BMIM][ACETATO] (A) Y ENIL-[BMIM][ACETATO] (B) A 1 BAR Y DIFERENTES TEMPERATURAS: 30,40 Y 50°C. LA LÍNEA REPRESENTA EL AJUSTE A LA EC. 6.2 .....	131
FIGURA 6.9: ISOTERMAS DE ABSORCIÓN (SÍMBOLOS NEGROS) /DESORCIÓN (SÍMBOLOS BLANCOS) DE CO <sub>2</sub> EN [BMIM][ACETATO](A) Y ENIL-[BMIM][ACETATO](B).....	133
FIGURA 6.10: CURVAS CINÉTICAS DE DESORCIÓN DE CO <sub>2</sub> PARA [BMIM][ACETATO] Y ENIL-[BMIM][ACETATO] EMPLEANDO 100 ML/MIN DE N <sub>2</sub> A 60°C Y 1BAR (MUESTRA PREVIAMENTE SATURADA A 1BAR Y 30°C) .....	134
FIGURA 6.11: CURVAS CINÉTICAS DE DESORCIÓN DE CO <sub>2</sub> DE ENIL-[BMIM][ACETATO] A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CAUDALES DE NITRÓGENO.....	135

FIGURA 6.12: CICLOS DE SORCIÓN-DESORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EMPLEANDO ENIL-[BMIM][ACETATO] A 1 BAR (SORCIÓN: 30°C; DESORCIÓN: 60°C, 25 ML/MIN N <sub>2</sub> ).....	136
FIGURA 6.13: CURVAS DE ROTURA PARA ENIL-[BMIM][ACETATO] A UNA PRESIÓN PARCIAL DE CO <sub>2</sub> DE 0.15 BAR Y DIFERENTES TEMPERATURAS. ....	137
FIGURA 7.1 ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [P666,14][2-CNPYR] (A) Y [P2228][2-CNPYR] (B) A 25,40 Y 60°C Y EL CORRESPONDIENTE AJUSTE A LA EC. 7.1. ....	143
FIGURA 7.2: ISOTERMA DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [P666,14][2-CNPYR] A 25°C COMO SUMA DE LAS CONTRIBUCIONES DE LA ABSORCIÓN FÍSICA Y QUÍMICA. ....	145
FIGURA 7.3. DIAGRAMA DE VAN'T HOFF PARA LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO QUÍMICO (IZQUIERDA) Y CONSTANTES DE HENRY (DERECHA) PARA LOS SISTEMAS CO <sub>2</sub> -AHA-LI ESTUDIADOS. ....	146
FIGURA 7.4: COMPARATIVA DE LAS ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [P666,14][2-CNPYR] Y [P2228][2-CNPYR] A 25°C POR MOL DE LI (A) Y POR G DE LI (B). ....	147
FIGURA 7.5: ESPECTRO INFRARROJO DE UNA MUESTRA DE [P666,14][2-CNPYR] ANTES (NEGRO) Y DESPUÉS (ROJO) DE SU EXPOSICIÓN A UNA CORRIENTE DE CO <sub>2</sub> A UNA TEMPERATURA DE 25°C Y 2 BAR DE PRESIÓN.....	148
FIGURA 7.6: ABSORBANCIA DE LA SEÑAL A 2210CM <sup>-1</sup> UNA VEZ ALCANZADO EL EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS (25,40,60 Y 80°C) (SÍMBOLOS BLANCOS) COMPARADA CON SU CORRESPONDIENTE CONCENTRACIÓN DEL COMPLEJO (MOL/L) CALCULADA MEDIANTE LA EC. 7.1 EN LAS MISMAS CONDICIONES (SÍMBOLOS NEGROS) .....	149
FIGURA 7.7: CURVAS CINÉTICAS DE LA CONCENTRACIÓN (MOL/L) DEL COMPLEJO DE REACCIÓN FORMADO A DISTINTAS PRESIONES Y TEMPERATURAS (25 (□), 40 (◇), 60 (Δ) Y 80°C (○) MEDIDAS MEDIANTE GOLDEN-GATE ATR-FTIR. LAS LÍNEAS ROJAS REPRESENTAN LOS AJUSTES DEL MODELO DE ABSORCIÓN-REACCIÓN PROPUESTO. ....	150
FIGURA 7.8: VALORES DE DIFUSIVIDAD DEL CO <sub>2</sub> EN DIVERSOS LIS FRENTE A SU VISCOSIDAD. REF: LIS CONVENCIONALES (CAMPER, 2006; HOU, 2007; MORGAN, 2005; SHIFLETT, 2005) , Y [P66614][2-CNPYR] (0.1M) EN TGM (GURKAN, 2013).....	152
FIGURA 7.9: DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA LAS CONSTANTES CINÉTICAS DE REACCIÓN QUÍMICA DEL CO <sub>2</sub> CON [P666,14][2-CNPYR] OBTENIDAS A DIFERENTES PRESIONES PARCIALES DE CO <sub>2</sub> .....	153

FIGURA 7.10: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO BAJO ATMOSFERA DE N <sub>2</sub> ENTRE 50 Y 650°C, CON UNA RAMPA DE CALENTAMIENTO DE 10°C/MIN PARA EL SOPORTE, LOS AHA-LIS Y LOS MATERIALES AHA-ENILs PREPARADOS. ....	156
FIGURA 7.11: ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> EN [P666,14][2-CNPYR] Y [P2228][2-CNPYR] (SÍMBOLOS NEGROS CON LÍNEA) Y SU COMPARATIVA CON ENIL-[P666,14][2-CNPYR] Y ENIL-[P2228][2-CNPYR] (SÍMBOLOS BLANCOS) A 25, 40 Y 60°C. ....	157
FIGURA 7.12: CURVAS CINÉTICAS DE SORCIÓN-DESORCIÓN DE CO <sub>2</sub> A 25°C Y 1 BAR PARA [P666,14][2-CNPYR] Y ENIL-[P666,14][2-CNPYR]. ....	158
FIGURA 7.13: CICLOS DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN EN ENIL-[P666,14][2-CNPYR] A 1 BAR (ABSORCIÓN 25°C; DESORCIÓN: 60°C, 25 ML/MIN N <sub>2</sub> ) ....	159
FIGURA 7.14: CURVAS DE ROTURA DE CO <sub>2</sub> EN LOS MATERIALES ENIL-[P666,14][2-CNPYR](A) Y ENIL-[P666,14][2-CNPYR](B) A 30, 40 Y 60°C Y UNA PRESIÓN PARCIAL DE CO <sub>2</sub> DE 0.15 BAR ....	160
TABLA 1.1: VARIOS DISOLVENTES UTILIZADOS EN CAPTURA DE GASES ÁCIDOS MEDIANTE ABSORCIÓN FÍSICA. ....	15
TABLA 1.2: ESTRUCTURAS DE ANIONES APRÓTICOS HETEROCÍCLICOS (AHA) (Seo, 2014b) .....	34
TABLA 3.1: LISTADO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EMPLEADOS JUNTO CON SU PROVEEDOR, ABREVIATURA EMPLEADA EN EL TRABAJO Y SU ESTRUCTURA. ....	52
TABLA 3.2: MODELO MATEMÁTICO DE DIFUSIÓN DE CO <sub>2</sub> CON REACCIÓN QUÍMICA EN EL LI, PARA CADA UNO DE LOS COMPONENTES Y ZONAS DEL SISTEMA .....	68
TABLA 4.1: VALORES DE DIFUSIVIDAD CALCULADOS PARA [EMIM][NTF <sub>2</sub> ] Y [OMIM][NTF <sub>2</sub> ] A 25°C EMPLEANDO DIFERENTES CANTIDADES DE ABSORBENTE.....	93
TABLA 4.2: MODELOS DE DIFUSIVIDAD EMPLEADOS, ECUACIONES Y PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DEL AJUSTE DE LOS MODELOS A LOS VALORES EXPERIMENTALES.....	100
TABLA 5.1: CONSTANTES DE HENRY DE CO <sub>2</sub> EN MEZCLAS BINARIAS DE LIS DETERMINADAS EXPERIMENTALMENTE, ESTIMADAS MEDIANTE LA EC. 5.2, Y MEDIANTE COSMO-RS (MEDIDAS EN UNIDADES DE BAR A 25°C). COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE LOS LIS EN LAS MEZCLAS BINARIAS A 25°C CALCULADOS MEDIANTE COSMO-RS .....	109

TABLA 5.2: CONSTANTES DE HENRY ( $K_H$ ) Y VARIACIÓN DE CONSTANTES DE HENRY ( $\Delta K_H$ ) DE $CO_2$ A 25°C PARA LOS SISTEMAS ESTUDIADOS, OBTENIDOS POR GRAVIMETRÍA Y MEDIANTE COSMO-RS .....	114
TABLA 5.3: ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE $CO_2$ EN LOS DIFERENTES LIS PUROS A 25°C MEDIDAS POR GRAVIMETRÍA. ....	115
TABLA 5.4: ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE $CO_2$ A 25°C EN LOS DIFERENTES SISTEMAS $LI_1$ - $LI_2$ A 25°C MEDIDAS POR GRAVIMETRÍA. ....	116
TABLA 6.1: ANÁLISIS ELEMENTAL DE $C_{CAP}$ Y ENIL-[BMIM][ACETATO] Y CONTENIDO EN LI CALCULADO. ....	125
TABLA 6.2: CONSTANTES CINÉTICAS ( $k$ ) Y PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DERIVADOS DEL AJUSTE DE LA EC. 6.2 A LAS CURVAS CINÉTICAS DE ABSORCIÓN DE $CO_2$ DE LOS DISTINTOS MATERIALES..	132
TABLA 6.3: TIEMPOS DE REGENERACIÓN PARA ENIL-[BMIM][ACETATO] EN DIFERENTES CONDICIONES DE CAUDAL Y TEMPERATURA.....	135
TABLA 6.4: PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS DE ROTURA DE ADSORCIÓN DE $CO_2$ EN LECHO FIJO PARA ENIL-[BMIM][ACETATO] .....	138
TABLA 7.1: PARÁMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LAS ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE $CO_2$ A LA EC. 7.1.....	143
TABLA 7.2: VALORES DE $\Delta H$ Y $\Delta S$ CALCULADOS PARA LA REACCIÓN QUÍMICA DE LOS AHA-LIS CON EL $CO_2$ .....	146
TABLA 7.3: RESULTADOS DEL AJUSTE DEL MODELO CINÉTICO DE ABSORCIÓN-REACCIÓN A LAS CURVAS CINÉTICAS DE ABSORCIÓN DE $CO_2$ MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE MEDIANTE GOLDEN-GATE ATR-FTIR.....	151
TABLA 7.4: ANÁLISIS ELEMENTAL DEL SOPORTE Y LOS MATERIALES AHA-ENIL PREPARADOS.....	155
TABLA 7.5: PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS DE ROTURA DE SORCIÓN DE $CO_2$ EN LECHO FIJO PARA LOS MATERIALES AHA-ENIL.....	161